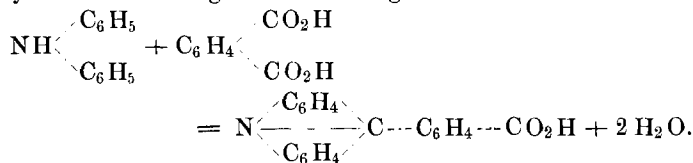


schlag, das Kupfersalz als schön blattgrüne, flockige Fällung erhalten; beide sind in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslich.

Die Bildung der Acridylbenzoessäure erfolgt offenbar analog dem Phenylacridin nach folgender Gleichung:



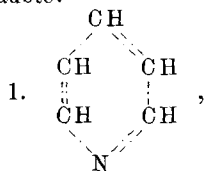
Auch die Acridylbenzoessäure lässt sich in eine Hydroverbindung, Hydroacridylbenzoessäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_2$, überführen, besonders leicht, wenn man ihre Lösung in überschüssigem Natron mittelst Zinkstaub reducirt. Aus der vom Ueberschuss des letzteren abfiltrirten Lösung wird sie durch Salzsäure als weisser, flockiger Niederschlag gefällt, der sich in siedendem Alkohol leicht löst, beim Erkalten wird sie daraus in farblosen Blättchen erhalten, die sich leicht wieder unter Bräunung zu Acridylbenzoessäure oxydiren. Sie hat, wie alle bisher dargestellten Hydroacridine, keinen basischen Charakter mehr und zeigt daher nur saure Eigenschaften.

Heidelberg, im März 1884.

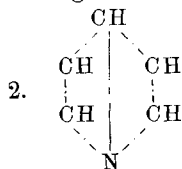
362. A. Hantzsch: Zur Constitution des Pyridins.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Während man bis vor Kurzem die Constitution des Pyridins im Sinne der Structurchemie fast allgemein durch die folgende Formel ausdrücken zu müssen glaubte:

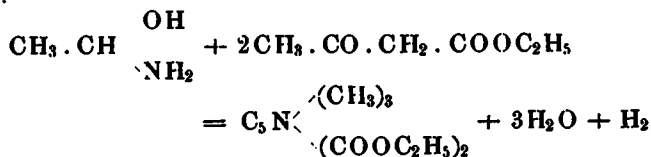


sind in der letzten Zeit von verschiedenen Forschern Thatsachen aufgefunden worden, durch welche eine Modifikation derselben in folgendem Sinne wahrscheinlicher gemacht wird:

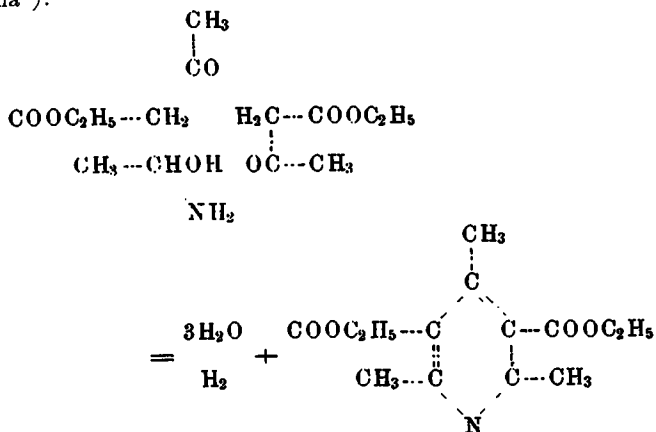


Diese letztere Formel soll — von der Bindungsweise der Kohlenstoffatome vorläufig abgesehen — im wesentlichen Unterschiede von ersterer ausdrücken, dass das Stickstoffatom des Pyridins nicht nur mit zwei, sondern mit drei Methinradikalen in Verbindung stehe.

Diese immerhin noch offene Frage konnte möglicherweise durch ein genaueres Studium der Synthese von Pyridinverbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniaken der Entscheidung näher gebracht werden. Hierbei bildet sich, wenn man als Prototyp für letztere Substanzen, das Acetaldehydammoniak, den folgenden Betrachtungen zu Grunde legt, aus 1 Molekül desselben und 2 Molekülen Acetessigäther zunächst durch Austritt von 3 Molekülen Wasser eine eigenthümliche Hydroverbindung, und dann aus dieser durch Verlust zweier Wasserstoffatome ein ächtes Pyridinderivat, der Collidindicarbonsäureäther. Ich habe nachgewiesen, dass hierbei aus den in Reaktion tretenden Körpern sämtliche Wasser- und Sauerstoffatome mit Ausnahme derer der 3 Methylene und der 2 äthylirten Carboxyle herausgenommen werden:



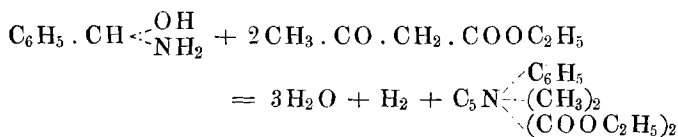
und veranschaulichte dies, lediglich um dabei zu zeigen, in welcher Weise die betreffenden Kohlenstoffatome mit dem einen Stickstoffatom zu dem für die Pyridinverbindungen charakteristischen Atomcomplex C_5N möglicherweise zusammentreten könnten, vorläufig durch folgendes Schema¹⁾:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 75.

Dass diese Condensation aber in den verschiedensten Weisen verlaufen kann, liegt auf der Hand, und es ist für die Kenntniss des wirklichen Vorganges in erster Linie nöthig, zu entscheiden, welche Stellung das Stickstoffatom des Aldehydammoniaks in der gebildeten Pyridinverbindung gegenüber dem Aldehydradikal selbst einnimmt. Dies ist, allgemein ausgedrückt, dadurch möglich, dass man einen nach obiger Synthese gebildeten Dicarbonsäureäther eines dreifach substituirtten Pyridins in dasjenige monosubstituirtte Pyridin überführt, welches als Substituenten nur noch das vorher in dem betreffenden Aldehydammoniak vorhanden gewesene Radikal enthält. In einen solchen Pyridinabkömmling kann man alsdann vielleicht schon durch Vergleich mit Isomeren bekannter Constitution, jedenfalls aber durch seine Oxydation zu einer der drei Pyridinmonocarbonsäuren die relative Stellung des Stickstoffs zu dem betreffenden Radikal ermitteln, da in diesen durch die jüngst veröffentlichte schöne Untersuchung von Skraup¹⁾ die Stellung des Carboxyls zum Stickstoff bestimmt worden ist.

Selbstverständlich ist der Collidindicarbonsäureäther kein geeignetes Object für derartige Untersuchungen, denn er enthält drei Methylene, und so ist das dem Aldehydammoniak entstammende Radikal von denen der beiden Moleküle Acetessigäther in ihm nicht zu unterscheiden. Am besten entspricht dieser Bedingung aus in folgendem ersichtlichen Grunde der gleichfalls leicht zu erhaltende und jenem vollkommen analog aus Benzaldehyd-Ammoniak und Acetessigäther entstehende Phenyllutidincarbonsäureäther:



Dieser kann in eine Tetracarbonsäure, $\text{C}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{COOH})_4 \end{array}$, und letztere wieder in ein Phenylpyridin, $\text{C}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H}_4 \end{array}$, verwandelt werden.

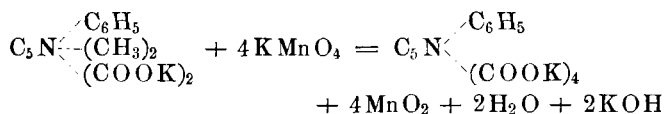
Von derartigen Basen sind nun aber durch die oben citirte Arbeit von Skraup bereits zwei Isomere bekannt, von welchen eines, die Orthoverbindung, in Picolinsäure übergeführt werden kann, während das andere, als der Metareihe zugehörig, Nicotinsäure liefert. Das nach meiner Synthese zu erhaltende Phenylpyridin konnte nun entweder mit einem der erwähnten identisch sein, oder nicht, und müsste im letzteren Falle, als das dritte der Theorie nach mögliche Isomere, die Paraverbindung darstellen.

¹⁾ Wiener Monatshefte 1884, 436.

Dass das Experiment im letzteren Sinne entschieden hat, sei der eigentlichen Untersuchung als deren wesentlichstes Resultat vorausgeschickt: die betreffende Basis ist Paraphenylpyridin, und es ist somit der Beweis geliefert, dass bei der Synthese von Pyridinderivaten aus Acetessigäther und Aldehydammoniaken der Stickstoff der letzteren zum Aldehydradikal selbst in die Parastellung tritt.

Da über das Ausgangsmaterial für vorliegende Untersuchung, den Phenyllutidindicarbonsäureäther, $C_5N \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown (CH_3)_2 \\ \diagdown (COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$, bereits von anderer Seite¹⁾ eine kurze Mittheilung vorliegt und ein ausführlicherer Bericht in Aussicht gestellt wird, so charakterisire ich hier nur diejenigen der aus ihm darstellbaren Körper, welche für die Aufklärung des Verlaufs der von mir gefundenen Pyridinsynthese in oben ange-deutetem Sinne von Wichtigkeit sind.

Phenyllutidindicarbonsäureäther wird zunächst mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Kalis durch Kochen am Rückflusskühler verseift, bis sich eine Probe nach Abdunsten des Alkohols in Wasser klar löst. Das gebildete Kaliumsalz löst sich im Unterschiede von dem der Collidindicarbonsäure leicht auch in Alkohol und wird aus dieser Lösung auch durch Zusatz von Aether nur partiell in Form weisser, luftbeständiger Nadelchen gefällt. Ein für die weitere Verwendung genügend reines Präparat erhält man durch Ausfällen des überschüssigen Kalis aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Kohlensäure, Eindampfen des Filtrates und Trocknen der zurückbleibenden Masse bei 130°. Das so erhaltene, schwach gelb gefärbte Pulver wird direkt mit der der Gleichung

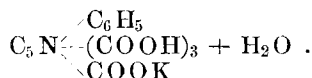


entsprechenden Menge von Kaliumpermanganat auf die übliche Weise oxydirt. Die Oxydation selbst erfordert geraume Zeit, verläuft aber, wie zu erwarten war, viel glatter als die analoge Ueberführung der Collidindicarbonsäure in Picolintetracarbonsäure; trotzdem empfiehlt es sich zur Gewinnung des Phenylpyridins nicht, das Gemenge der rohen Kalisalze mit Kalk zu destilliren, da die entstehende Base dann nur schwierig zu reinigen ist, sondern vorher die Säure durch ihr wohlcharakterisirtes saures Kaliumsalz zu reinigen. Zu dem Zwecke versetzt man die vom Braunstein abfiltrirte und stark eingedampfte Lösung mit roher, concentrirter Salpetersäure in geringem Ueberschuss,

¹⁾ R. Schiff und J. Puliti, diese Berichte XVI, 1607.

wodurch ein körnig krystallinischer Niederschlag entsteht, der nach Zusatz von etwa $\frac{1}{4}$ Volum Alkohol neben wenig Salpeter alles organische Salz enthält. Man löst ihn in siedendem Wasser und erhält so beim Erkalten und nach längerem Stehen in reichlicher Menge als sandig-körnige Krystallmasse das

Dreifach saure Kaliumsalz der Phenylpyridintetracarbonsäure,



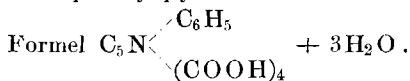
Dasselbe ist zugleich das einzige in grösserer Menge entstandene Produkt; denn auch die durch wiederholtes Einengen der Mutterlaugen ausfallenden Salze erweisen sich durch die unten zu beschreibenden Reaktionen und die folgenden Kalium- resp. Wasserbestimmungen, welche mit Substanz von drei auf einander folgenden Krystallisationen ausgeführt wurden, als identisch mit der ersten.

	Berechnet	Gefunden		
für $\text{C}_{15}\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_8\text{K} + \text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.
K	10.1	9.9	10.1	10.1 pCt.
H ₂ O	4.6	5.0	4.8	— »

Dieses Salz reagirt stark und schmeckt schwach sauer, ist in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heissem löslich; die kleinen, harten Krystalle desselben, Prismen oder Pyramiden, erhalten häufig durch Verwachsen zahlreicher Individuen in der Längsachse eigenthümlich gestreifte und gekrümmte Flächen. Durch Verweilen über Schwefelsäure werden sie langsam wasserfrei.

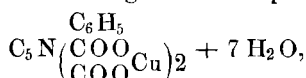
Paraphenylpyridintetracarbonsäure.

Uebergiesst man das Salz mit wenig Wasser, fügt concentrirte Schwefelsäure im Ueberschuss zu und erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, so scheiden sich kleine, glänzende Krystalle ab, welche frei von Kali sind und die Säure darstellen, die durch Abpressen von der sauren Mutterlauge fast rein erhalten wird. Bequemer, weil ohne adhärirende Schwefelsäure, erhält man sie durch Zerlegen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff als langsam erstarrenden Syrup. Diese Paraphenylpyridintetracarbonsäure entspricht, lufttrocken, der



	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_8$	Gefunden
C	54.4	54.1 pCt.
H	2.7	3.0 »
3 H ₂ O	14.0	14.0 pCt.

Sie verliert ihr Krystallwasser gegen 120° und schmilzt dann unter lebhafter Entwicklung von Kohlendioxyd bei $205\text{--}207^{\circ}$, ist in reinem Wasser sehr leicht löslich, und wird von Aether zwar schwerer, aber doch in viel grösserer Menge aufgenommen, als die ihr entsprechende Carbonsäure des Picolins, so dass sie, da ihr basische Eigenschaften vollkommen abgehen, bequem durch Extraktion mit Aether aus stark angesäuerten Lösungen gewonnen werden kann. Indess krystallisirt sie aus Aether und Wasser stets nur langsam und schlecht, im Unterschiede von der zuerst angegebenen Darstellungsweise. Die mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung der Säure oder ihres sauren Kaliumsalzes fällt nur Quecksilberoxydulblei- und Silbersalze sofort auch in der Kälte; Eisenchlorid bewirkt erst beim Erwärmen die Entstehung eines dicken, weissgelben flockigen Niederschlages; Cadmiumsulfat giebt unter denselben Umständen eine krystallinische, glänzende Abscheidung, die unter dem Mikroskop als ein Gewirr sehr dünner Tafeln von rhombischem Querschnitt erscheint. Ebenso charakteristisch sind die analysirten, durch Kupfersulfat und Chlorbaryum entstehenden Niederschläge: Das Kupfersalz,

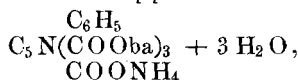


fällt durch Zusatz von Kupfersulfatlösung, zweckmässig in annähernd äquivalenter Menge, in der Kälte nicht, beim Erwärmen partiell, vollständig erst bei Siedehitze, als schweres krystallinisches Pulver von himmelblauer Farbe, welches aus kleinen, regelmässigen Rhomboëdern besteht. Einmal ausgeschieden, ist es fast ganz unlöslich. Es wurde lufttrocken analysirt; eine direkte Wasserbestimmung ist nicht ausführbar, da es bei $180\text{--}190^{\circ}$ zwar eine grüne Farbe annimmt, aber doch noch nicht entwässert ist, während gegen 200° bereits die Zersetzung beginnt.

	Berechnet		Gefunden		
	für $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{Cu}_2\text{NO}_8 + 7\text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.
C	31.1		30.5	30.6	— pCt.
H	3.3		3.2	3.2	— »
Cu	21.8		22.2	22.0	22.1 »

Merkwürdig ist der durch Chlorbaryumlösung, auch bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak beim Erwärmen krystallinisch ausfallende Niederschlag; derselbe ist ein

Baryum-Ammoniumdoppelsalz von der Formel



bildet mikroskopisch kleine, spitze Täfelchen, löst sich gleich den beiden vorher besprochenen Salzen, einmal ausgeschieden, nur noch

schwer, und zwar etwas mehr in kaltem, als in heissem Wasser, leicht aber in Säuren auf, und entwickelt beim Kochen mit fixen Alkalien Ammoniak. Die lufttrockene Substanz verliert ihr Wasser beim Erhitzen auf 130°.

	Berechnet	Gefunden		
für $C_{15}H_9N_2O_8Ba_3 + 3H_2O$		I.	II.	III.
Ba	34.0	33.8	33.8	— pCt.
H ₂ O	8.9	—	—	8.7 »
H ₃ N	2.8	—	—	2.9 »

Ein analoges Calciumdoppelsalz entsteht nicht unter denselben Bedingungen. Setzt man zur Lösung der Säure in Ammoniak wenig Eisenoxydsalz, so erscheint eine dunkelrothe, auch durch Kochen mit Essigsäure nicht verschwindende Färbung, welche aber durch überschüssiges Eisensalz in Braunroth umschlägt.

Paraphenylpyridin. Das saure Kaliumsalz der Tetracarbonsäure entwickelt schon für sich erhitzt reichliche Mengen einer diphenylaminartig riechenden Basis; bequemer erhält man dieselbe durch Destilliren mit Kalk, von welchem eine dem angewandten Salze gleiche Gewichtsmenge vollkommen genügt. Das in diesem Verhältnisse bereitete, sehr innige Gemisch erhitzt man in einer zu $\frac{1}{3}$ damit gefüllten Verbrennungsröhre, welcher sich eine Vorlage und dann ein mit Salzsäure gefüllter Absorptionsapparat anschliesst, so lange gelinde, als neben etwas Wasser unter Anschwellen der Masse Kolendioxyd in Strömen entweicht, dann aber möglichst rasch, während man zugleich einen langsamen Strom Wasserstoff durch den Apparat streichen lässt. Hierbei destillirt ein gelbes Oel, welches schon in der Vorlage zum grössten Theile erstarrt. Man löst es in Salzsäure, schüttelt die Lösung mit Aether aus, kocht sie mit Thierkohle, scheidet dann die Basis durch Kali wieder ab, trocknet sie in ätherischer Lösung mit festem Aetzkali, und destillirt sie endlich nach Abdunsten des Aethers über freiem Feuer. Hierbei geht sie zwischen 276—280°, in der Hauptmenge bei 274—275° über, und erstarrt augenblicklich zu einer blendend weissen Masse. Durch die Analyse der nochmals destillirten, und dann durchweg bei 274—275° (uncorr.) siedenden Substanz erwies sie sich als das erwartete Phenylpyridin $C_5N_{\text{H}_4}^{C_6H_5}$

	Ber. für $C_{11}H_9N$	Gefunden
C	85.2	84.9 pCt.
H	5.8	5.9 »

Dieses » γ -Phenylpyridin« unterscheidet sich von den beiden als α - und β -Phenylpyridin bezeichneten Isomeren, welche Skraup aus α - und β -Naphtochinolin dargestellt hat, aufs schärfste. Diese siedend beide bei 269—270° und sind flüchtig, jenes siedet 4° höher, ist fest

und schmilzt, durch Destillation oder Krystallisation aus ätherischer resp. alkoholischer Lösung gereinigt, erst bei 77—78°. Alle drei Basen riechen zwar ähnlich dem Diphenylamin, die hier besprochene aber zugleich auch entfernt nach Phenylcarbylamin; ferner sind erstere auch in heissem Wasser kaum löslich, aber mit Wasserdämpfen, wenn auch nur schwierig flüchtig, während letztere umgekehrt sich beim Kochen mit Wasser fast garnicht verflüchtigt, dafür aber ziemlich reichlich gelöst wird, so dass sich beim Erkalten die Flüssigkeit mit glänzenden Blättchen erfüllt.

Auch die Eigenschaften der Salze sind wesentlich andere. Das γ -Phenylpyridin löst sich in warmer Salzsäure leicht und unter lebhaftem Rotiren auf, und giebt beim Eindampfen ein leicht in Nadeln krystallisirendes, luftbeständiges Chlorhydrat.

Das Platindoppelsalz, welches aus dieser Lösung durch wässriges Platinchlorid gefällt wird, ist zwar, wie bei Isomeren, von hellgelber Farbe und fasst unlöslich, besteht aber nicht aus Nadelchen, sondern aus mikroskopisch kleinen Körnern und verliert besonders im Gegensatz zu den 2 resp. 3 Mol. Wasser enthaltenden Salzen der beiden anderen Basen bei 115—120° nichts an Gewicht, ist also krystallwasserfrei, wie auch die Analyse des selbst im Sauerstoffstrome nur schwierig vollkommen verbrennenden Salzes bestätigte.

	Berechnet	Gefunden	
	für $(C_{11}H_9N)_2H_2PtCl_6$	I.	II.
C	36.7	35.9	— pCt.
H	2.8	2.8	— »
Pt	27.2	27.2	27.3 »

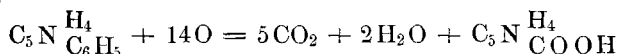
Ebenso unterscheidet sich das Pikrat der Base, welches durch Zusatz von Pikrinsäure zu ihrer alkoholischen Lösung augenblicklich in Form feiner gelber Nadeln ausfällt, durch seine ausserordentliche Schwerlöslichkeit selbst in siedendem Alkohol und Wasser und durch seinen viel höher liegenden Schmelzpunkt von den der beiden Isomeren. Diese schmelzen unter vorherigem Erweichen bei 161—163°, resp. 169—170°, während jenes erst gegen 190° erweicht, und bei 195—196° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, die sich erst gegen 215° dunkel zu färben und über 220° zu zersetzen beginnt. Charakteristisch ist endlich noch das Dichromat $(C_{11}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$. Dasselbe fällt durch Zusatz von Chromsäure selbst aus stark schwefelsaurer Lösung der Base zuerst ölig, erstarrt aber bald zu langen orangefarbenen Nadeln, schmilzt nach dem Umkrystalliren aus heissem Wasser, indess nicht scharf, gegen 155° und zersetzt sich, in grösserer Menge erhitzt, plötzlich unter lebhaftem Sprühen.

	Ber. f. $C_{22}H_{20}N_2Cr_2O_7$	Gefunden
Cr	19.7	19.5.

Trotzdem schon nach Vorangehendem das γ -Phenylpyridin als das dritte der drei möglichen Isomeren anzusehen ist, wurde doch durch Oxydation desselben zu der betreffenden Pyridinmonocarbonsäure der sichere Beweis geliefert, dass es zu den Paraverbindungen gehört.

Das γ -Phenylpyridin ist ein gegen Oxydationsmittel höchst beständiger Körper; beim Kochen mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung, wodurch die α Basis verhältnissmässig rasch in Picolinsäure verwandelt wird, tritt selbst nach Tagen keine Oxydation ein. Die Flüssigkeit behält ihre dunkelrothe Farbe bei und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen des oben beschriebenen Dichromats.

Etwas bessere Resultate giebt die Oxydation mit übermangansaurem Kali. Man kocht eine kleine Menge (etwa 1 g) der Basis am Rückflusskühler mit soviel Wasser, dass sie sich beim Kochen löst, und fügt dann die zu der folgendermaassen verlaufenden Oxydation:

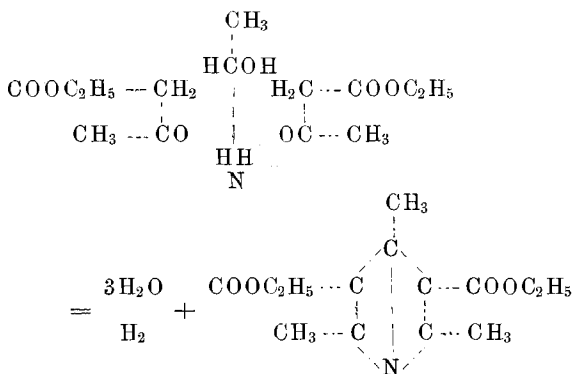


erforderliche Menge von Chamäleonlösung zu. Dieser Process vollzieht sich beim Sieden anfangs ziemlich rasch, bleibt jedoch fast stehen, sobald etwa $\frac{2}{3}$ der Basis oxydirt sind; eine Entfärbung der Lösung tritt unter keinen Umständen freiwillig ein, sondern ist durch Alkohol zu bewirken. Nach Eindampfen des Filtrates bis zur Trockne extrahirt man mit Alkohol von etwa 70 pCt., säuert die so erhaltene Lösung, nach Abdunsten des Alkohols, mit Essigsäure schwach an, versetzt mit Kupferacetat und erhitzt zum Sieden. Hierdurch fällt das für die Isonicotinsäure charakteristische, mikrokrystallinische grüne Kupfersalz nieder. Die aus diesem durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure ist in Wasser schwer löslich, und scheidet sich daraus in feinen zu Büscheln verwachsenen Nadeln aus; beim Erhitzen im offenen Capillarröhrchen beginnt sie gegen 290° unzersetzt zu sublimiren, im zugeschmolzenen schmilzt sie bei $303\text{—}304^\circ$; ihr Kalksalz bildet leicht lösliche Nadelchen von seidenartigem Glanz.

Durch alle diese Eigenschaften erweist sie sich unzweifelhaft als γ Pyridincarbonsäure oder Isonicotinsäure; und da diese von Skraup als die Paracarbonsäure des Pyridins erkannt worden ist, wird durch ihre Entstehung aus γ -Phenylpyridin bewiesen, dass letzteres auch wirklich Paraphenylpyridin ist.

Wie nun ferner hieraus hervorgeht, dass bei der Bildung des Phenyllutidindicarbonsäureäthers das Phenyl des Benzaldehyds im Verhältniss zum Stickstoff die Parastellung einnehmen muss, so folgt dasselbe auch bei der Entstehung des Collidindicarbonsäureäthers für

das Methyl des Acetaldehydammoniaks. Lässt man nun weiter bezüglich der Constitution des Pyridins die Vorstellung gelten, dass die fünf Methine sammt dem Stickstoff eine in sich zurücklaufende Reihe bilden, dass also zwei der ersteren gegenüber dem letzteren die Orthostellung einnehmen, so muss bei vorliegender Synthese das Stickstoffatom des Aldehydammoniaks sich mit zwei dem Acetessigäther entstammenden Kohlenstoffatomen in dieser Weise verbinden. Behielte nun das Stickstoffatom die vor der Condensation vorhandene Verbindung mit dem Aldehydradical auch während derselben bei, so wäre der Beweis geliefert, dass in den Pyridinverbindungen der Stickstoff mit drei verschiedenen Kohlenstoffatomen und im Pyridin selbst mit drei Methinradicalen verbunden sei. Die Synthese selbst ist hiernach nicht durch das oben (S. 1513) gegebene, sondern durch das folgende Schema zu versinnbildlichen:



wobei natürlich vorläufig ganz davon abgesehen wird, zu erklären, in welcher Weise die 3 Mol. H_2O und die 2 Wasserstoffatome austreten; ebenso wenig soll hierdurch ausgedrückt werden, dass die 2 Mol. Acetessigäther wirklich gerade in diesem Sinne reagiren.

Ein absolut sicherer Beweis für die Constitution des Pyridins in dem oben ausgesprochenen Sinne wird freilich auch durch diese Untersuchung nicht geliefert; denn es kann der Einwurf gemacht werden, dass bei dieser Synthese die Aldehydammoniake gar nicht als solche reagiren, sondern vorher in ihre Componenten zerfallen, dass also einfach Ammoniak auf ein Gemisch von Aldehyden und Acetessigäther einwirke. Hiernach würde die Thatsache, dass das Aldehydradical gegenüber dem Stickstoff in die Parastellung tritt, mit der bisher gebräuchlicheren Formel ebenso gut vereinbar sein. Dieser Einwurf könnte in Hinsicht darauf begründet erscheinen, dass das Benzaldehydammoniak $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{H}_2$, dessen Bildung der des Phenyllutidindicarbonsäureäthers, also auch des Paraphenylpyridins, vor-

angehen soll, allerdings nur eine hypothetische Verbindung ist. Anders liegen die Verhältnisse aber bei der analogen Reaktion mit dem Acetaldehydammoniak, denn auch hier beginnt die Condensation, wie ich mich besonders überzeugt habe, schon bei etwa 60°, und verläuft auch, beim Einhalten dieser Temperatur, ziemlich vollständig. Ein freiwilliger Zerfall des Aldehydammoniaks in seine Componenten tritt also unter diesen Umständen nicht ein. Dass ein solcher aber durch den ketonartigen Acetessigäther hervorgerufen werden könnte, erscheint, bei aller Unbeständigkeit der Aldehydammoniak gegenüber sauren und alkalischen Flüssigkeiten zwar nicht unmöglich, aber doch höchst unwahrscheinlich. Eine Annahme, dass das dem Carbonyl eines Aldehyds angelagerte Ammoniak durch das Carbonyl eines Ketons von ersterem gelöst werde, um an letzteres zu treten, scheint mir gleichberechtigt, wenn nicht identisch, mit der Auffassung zu sein, dass bei dieser Synthese überhaupt intermolekulare Umlagerungen eintreten.

Leipzig, Physikal. chem. Institut der Universität.

363. W. H. Perkin (junior) und C. Bernhart: Ueber die Dehydracetsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Unter den Abkömmlingen des Acetessigäthers nimmt die Dehydracetsäure eine eigenthümliche Stellung ein, weil schon viele Chemiker sich vergeblich bemüht haben, die Natur dieser so einfach aus dem Acetessigäther entstehenden Säure aufzuklären.

Wir haben daher das Studium derselben wieder aufgenommen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf die Dehydracetsäure.

Mischt man eine ziemlich concentrirte Lösung des Kaliumsalzes der Dehydracetsäure mit einem Ueberschuss einer Hydroxylaminlösung, so trübt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit unter Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, dessen Menge nach 24 Stunden nicht mehr zunimmt.

Nach Beendigung der Einwirkung wird etwas verdünnte Schwefelsäure zugegeben, das Produkt durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt und schliesslich mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. So