

**444. O. Fischer und E. Renouf: Zur Kenntniss des Oxy-
pyridins aus Pyridinsulfosäure.**

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. August.)

Vor Kurzem (diese Berichte XVII, 763) theilten wir mit, dass die Pyridinsulfosäure beim Schmelzen mit Kali in ein neues Oxy-
pyridin übergeht, welches mir als β -Oxy-*pyridin* damals kurz be-
schrieben.

Zur Charakterisirung dieses Körpers haben wir nachträglich noch
eine grössere Anzahl von Derivaten desselben dargestellt.

Wir haben in unserer diesbezüglichen Abhandlung angegeben,
dass es bei der Kalischmelze schwer ist, den Zeitpunkt der völligen
Umsetzung der Sulfosäure zu erkennen. Wir können jetzt nach An-
stellung mehrerer grösserer Schmelzen constatiren, dass, wenn die
Sulfosäure absolut rein ist, die Beendigung der Reaktion an einer ein-
tretenden Färbung der Schmelze ziemlich scharf zu erkennen ist. Die
anfangs hellgelbe Schmelze wird nämlich allmählich dunkler, zuletzt
ziemlich plötzlich grünlich, indem sich das grünlichgefärbte Kalisalz
des Oxy-*pyridins* an der Oberfläche der Schmelze abscheidet.

Wir erwähnten ferner (l. c.) eines in geringer Menge auftretenden
Nebenproduktes vom Schmelzpunkt 185° , welches sich durch seine
schwere Löslichkeit in Wasser, wie in Benzol vom β -Oxy-*pyridin* leicht
trennen lässt. Da wir nur sehr wenig (etwa $\frac{1}{2}$ g) von dieser Sub-
stanz rein erhielten, gelang es noch nicht, ihre Natur endgültig festzu-
stellen, jedoch scheint dieselbe nach einer Analyse ein Dioxy-*pyridin*
zu sein, welches wahrscheinlich aus einer sehr geringen Beimengung
der Pyridinmonosulfosäure an einer Disulfosäure sich bildet.

β -Oxy-*pyridin*. Das wiederholt aus Benzol umkrystallisirte
Phenol erhöhte seinen Schmelzpunkt gegen die frühere Angabe (123.5°)
um einen Grad, so dass wir neuerdings stets 124.5° fanden.

Wie bereits erwähnt, sind die meisten Salze des Oxykörpers
leicht löslich. Das Platinsalz wird beim Stehen der concentrirten
Lösung über Kalk in schönen gelben Nadeln erhalten, sehr leicht
löslich in Wasser und in Alkohol.

Das in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer lösliche
Oxalat bildet gelbliche, weiche Nadeln, welche bei 175° schmelzen.
Das Pikrat bildet in Alkohol ziemlich schwerlösliche gelbe Nadeln.

Jodmethylat des Oxy-*pyridins*. Wird Oxy-*pyridin* mit der
berechneten Menge Jodmethyl im zusammengeschmolzenen Rohre eine
Stunde auf 100° erhitzt, so findet man beim Erkalten in der Röhre
eine rothe harzige Masse abgeschieden, die sich in Wasser und Alkohol
sehr leicht löst, dagegen in Aether unlöslich ist. Aus einem Gemenge

von Aether und absolutem Alkohol erhält man das Jodmethylat in langen Nadeln von gelblichweisser Farbe.

	Gefunden	Ber. für C_5H_5NO, CH_3J
J	54.3	53.6 pCt.

Zur Umwandlung in das entsprechende Chlormethylat wurde die wässrige Lösung der Jodverbindung mit feuchtem Silberoxyd entjodet. Das farblose, schwach alkalisch reagirende Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt und eingeengt. Versetzt man nun die stark concentrirte Lösung mit einem Gemenge von Alkohol und Aether, so erhält man das Chlormethylat in Form von farblosen Nadeln. Analysirt wurde die Platinverbindung dieses Körpers, welche in Alkohol schwerlöslich ist, aus verdünntem Alkohol in dicken orangefarbenen Prismen krystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5NOCl)_2 + PtCl_4$
Pt	31.2	31.3 pCt.

Aethoxyppyridin. Vermischt man die alkoholische Lösung von Oxyppyridinkali mit der berechneten Menge von Bromäthyl, so findet bereits beim gelinden Erwärmen der Flüssigkeit Einwirkung unter Abscheidung von Bromkali statt. Man kocht nun noch einige Zeit am Rückflusskühler, säuert mit verdünnter Schwefelsäure schwach an, destillirt den Alkohol ab und treibt nun durch die stark alkalisch gemachte Flüssigkeit Wasserdampf. Die neue Verbindung geht mit den Wasserdämpfen leicht über; sie lässt sich aus dem Destillat, welches man zweckmässig mit Kochsalz sättigt, mittelst Aether extrahiren. Das Aethoxyppyridin wird so als ein farbloses Oel erhalten, welches sich an der Luft rasch gelb färbt. Der Körper ist eine starke Base. Analysirt wurde ihr in schönen Prismen krystallisirendes Platinsalz, welches bei 192° schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_9NOHCl)_2 + PtCl_4$
Pt	29.90	29.9 pCt.

Acetoxypyridin. Oxyppyridin reagirt mit Essigsäureanhydrid lebhaft. Es wurde zur vollständigen Ueberführung das Phenol mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde gekocht, darauf alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Letzterer hinterlässt beim Verdunsten ein gelbes Oel, welches rektificirt bei 210° (uncorr.) siedet. Das reine Acetoxypyridin ist beinahe farblos und besitzt einen eigenthümlichen, schwach an Krausemünze erinnernden Geruch. Der Körper löst sich leicht in Säuren und Wasser. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Das salzsaure Salz, sowie dessen Platinverbindung sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Etwas schwerer löslich ist das Oxalat, welches aus Alkohol in warzenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt.

Die Analyse des Acetoxypyridins ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4NO C_2H_3O$
C	61.22	61.3 pCt.
H	5.2	5.1 »

Einwirkung von Brom auf Oxyppyridin. Wir erwähnten bereits in unserer letzten Notiz die Entstehung eines eigenthümlichen Bromkörpers bei der Einwirkung von wässerigem Brom auf Oxyppyridin. Wir haben nun gefunden, dass der bei 58° schmelzende Bromkörper nichts anderes ist, als das bromwasserstoffsäure Salz eines Dibromoxyppyridins.

Oxyppyridin wurde in stark verdünnter wässriger Lösung unter Umschütteln so lange mit Bromwasser versetzt, bis der Bromgeruch dauernd bleibt. Man entfernt sodann mit einigen Tropfen schwefliger Säure den Bromüberschuss und filtrirt rasch von etwas Harz ab. Beim Stehen scheidet die Lösung das in Wasser schwer lösliche bromwasserstoffsäure Salz des Dibromoxyppyridins ab. Letzteres Salz wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in eigenthümlichen, äusserst voluminösen, pilzartigen Gebilden, die aus kleinen, weissen, seideglänzenden Nadeln bestehen, abgeschieden. Der Schmelzpunkt liegt bei 58° .

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3ONBr_2 \cdot HBr$
C	18.05	18.00 pCt.
H	1.1	1.17 »

Bibromoxyppyridin. Löst man das erwähnte bromwasserstoffsäure Salz in Soda auf, so lässt sich mit Aether aus dieser Lösung das Dibromid ausziehen. Dasselbe wird rein erhalten durch Krystallisation aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol unter Benutzung guter Thierkohle. Das Bromid bildet farblose, weiche Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, sowie in Alkohol, fast unlöslich in Benzol. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz ohne scharfen Schmelzpunkt etwas über 200° .

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3NOBr_2$
Br	63.16	63.24 pCt.

Von den Salzen ist ausser dem erwähnten bromwasserstoffsäuren Salz auch das salzsaure schwer löslich; dasselbe gleicht sehr dem ersteren.

Das Sulfat bildet in Alkohol und Wasser leicht lösliche Blättchen. Das Platinsalz krystallisirt in sehr leicht löslichen Blättchen. Das Oxalat bildet in Alkohol sehr schwer lösliche farblose Nadeln. Auch das in gelben Nadeln erhältliche Pikrat ist in Alkohol ziemlich schwer löslich.

Reduktion des Oxyppyridins. Beim Behandeln des Körpers in salzsaurer Lösung mit Zinn tritt wie bereits früher erwähnt, nach

Versetzen mit Alkali ein Geruch nach Piperidin auf. Wir haben diesen Versuch nun mit etwas grösseren Mengen Material ausgeführt, ohne dabei jedoch mit Sicherheit Piperidin nachweisen zu können, dahingegen war Ammoniak sicher mit Hilfe seiner Platinverbindung nachzuweisen. Bei weitem der grösste Theil Oxypyridin bleibt jedoch selbst nach tagelangem Reduziren mit Zinn und Salzsäure unverändert. Ebensowenig gelang es, mittelst Natrium und Alkohol eine vollständige Reduktion des Oxypyridins zu Oxypiperidin zu erreichen. Es entstehen hierbei basische Substanzen, die intensiv nach Mäusedreck riechen. Immer war jedoch ein erheblicher Theil von Oxypyridin unverändert geblieben.

Wir hoffen, über die Reduktion des Oxypyridins bei neuen Versuchen bessere Resultate zu erhalten.

445. O. Fischer und H. van Loo: Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise des Dichinolyins.

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

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich seiner Versuche über Orthochinolinsulfosäure bemerkte der Eine von uns (F.), dass diese Säure bei der trocknen Destillation unter starker Entwicklung von schwefliger Säure ein öliges Destillat liefert, welches rasch krystallinisch erstarrt. Die Untersuchung dieser prächtig krystallisirenden Substanz ergab ihre Identität mit β -Dichinolylin, welches Japp und Graham ¹⁾ bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chinolin, Weidel ²⁾ bei der Destillation von Cinchoninsäure mit Kalk erhalten hatten.

Unsere Darstellungsmethode des Dichinolyins ist eine sehr einfache und liefert reichlich zehn Procent der Chinolinsulfosäure an reiner Base.

Da wir in den Besitz einer grösseren Quantität Orthochinolinsulfosäure durch die Zuvorkommenheit der Höchster Farbwerke gelangt waren, so haben wir Gelegenheit gehabt, erheblichere Mengen von Dichinolylin zu benutzen, als die ersten Entdecker dieser Base.

¹⁾ Chem. soc. 39, 174; diese Berichte XIV, 1287.

²⁾ Monatshefte 2, 501.