

stoff reducirbar, während es durch Hitze allein nicht zersetzt zu werden scheint; allein den Angaben Nilsson's ist fast sicher zu entnehmen, dass diese Reduktion erst bei einer Temperatur stattfindet, die höher liegt als die von mir angewandte von 300 — 350°. Diese Beobachtung spricht demnach nicht gegen die Annahme der Bildung von Sulfosalz als Ursache der desarsenirenden Wirkung des Schwefelkaliums. Die genaue Untersuchung dieser Verhältnisse, auf die ich vielleicht später noch zurückkommen werde, erscheint im Hinblick auf die Gefährlichkeit des Operirens mit reinem Arsenwasserstoffgas nur lohnend im Zusammenhang mit einem eingehenden Studium des noch ungenügend erforschten allgemeinen Verhaltens dieses Gases.

626. A. Hantzsch: Ueber Spaltungsprodukte von Pyridinverbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. December.)

In einer ersten Mittheilung desselben Titels¹⁾ habe ich über eine eigenthümliche Spaltung des Collidindicarbonsäureäthers berichtet, welche sich unter Umständen an seinem Jodmethyladditionsprodukte:

$C_5 N \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ \diagdown \\ CO_2 C_2 H_5 \end{matrix}, \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ J \end{matrix}$ vollzieht. Letzteres wird nämlich durch

Alkalien unter Verseifung der Carbäthoxyle und Ersatz des Jods durch Hydroxyl zunächst wohl in das »Methyldicarbocollidylumhydrat«

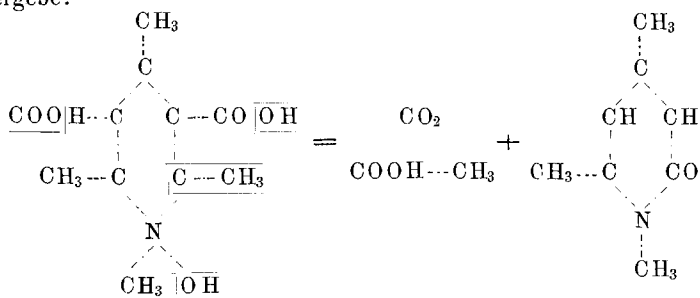
$C_5 N \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ \diagdown \\ CO_2 H \end{matrix}, \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ O H \end{matrix}$ verwandelt; dasselbe ist jedoch nicht zu iso-

liren, sondern geht, scheinbar durch Austritt von 1 Molekül Wasser, in der That aber durch einen complicirteren Process der Aufnahme und Ausscheidung des Wassers, in einen indifferenten, als »Methyldicarbocollidylumdihydrid« bezeichneten Körper von der Formel $C_{11} H_{13} O_4 N$ über. Letzterer zerfällt dann durch Einwirkung von Säuren bei höheren Temperaturen in Kohlensäure, Essigsäure und eine Basis von der Formel $C_8 H_{11} ON$.

Ich erwähnte endlich, dass der Verlauf dieser Zersetzung für das Methyldicarbocollidylumhydrat selbst höchst wahrscheinlich im Sinne

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1019.

einer Gleichung erfolge, welche ich in folgendem nur andeutungsweise wiedergebe:



Nach derselben lässt die betreffende Basis nahe Beziehungen zu einem Lutidin erkennen und wurde daher, im Anschluss an die von Baeyer bei den Isatinverbindungen eingeführte Nomenclatur als »Methylpseudolutidostyryl« bezeichnet.

In dieser Abhandlung soll nun der damals experimentell noch nicht sicher begründete Nachweis geliefert werden, erstens, dass die entstandene Basis wirklich in dem durch die Bezeichnung als »Methylpseudolutidostyryl« ausgedrückten Verhältnisse zu einem Lutidin steht und zweitens, dass die ihrer Bildung vorangehende Spaltung des Atomcomplexes C_5N ebenfalls entsprechend obiger Gleichung, zwischen dem Stickstoff und einem zu ihm in Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatome erfolgt. Am Schlusse endlich wird das in gewisser Beziehung beachtenswerthe Verhalten des Methylpseudolutidostyryls bei der Oxydation Erwähnung finden.

I. Umwandlung des Methylpseudolutidostyryls ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$) in Pseudolutidostyryl ($\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}$) und Lutidin ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$).

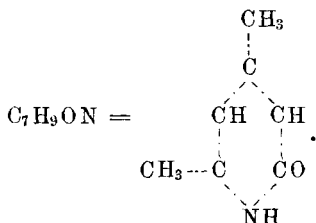
Das am Stickstoff des Methylpseudolutidostyryls gebundene Alkoholradikal haftet an diesem mit derselben, wenn nicht noch grösserer Festigkeit, als wie dies von Baeyer für das Aethylpseudoisatin beobachtet worden ist¹⁾. Selbst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 240° bleibt die Base fast vollkommen unzersetzt, und erst bei $260 - 270^\circ$ findet die Umsetzung grösstentheils statt. Auch die einfache Destillation der Base oder ihres salzsauren Salzes im Salzsäurestrom bewirkt keine glatte Abspaltung des Methyls, da sich das Chlorhydrat schon unter seiner Siede- und Zersetzungstemperatur in reichlicher Menge unzersetzt verflüchtigt. Am besten erhitzt man das salzsaure Salz in einer Retorte mit weitem, aufsteigendem Luftkühlrohr und im starkem Salzsäureströme möglichst rasch und erhält es unter mehr-

¹⁾ Baeyer, diese Berichte XVI, 2195.

maligem Herabstossen des Sublimates so lange im Sieden, bis eine Probe, in wenig Wasser gelöst, mit concentrirter Kalilauge keine Oeltröpfchen, sondern beim starken Ueberschusse derselben höchstens glänzende Flitter abscheidet. Aber auch in diesem Falle enthält die Masse meist noch kleine Mengen des Ausgangsmaterials, dessen Abscheidung man entweder auf Grund seiner Unlöslichkeit in starker Kalilauge oder der seines Platindoppelsalzes in ätherhaltigem Alkohol bewerkstelligen kann. Im ersteren Falle versetzt man die wässrige Lösung der Chlorhydrate mit mässig starker Kalilauge im Ueberschuss und extrahirt so lange mit einem Gemisch von Aether und Benzol, bis in einer Probe, nach Abdunsten des Extraktionsmittels, durch Zusatz von alkoholischem Platinchlorid die Bildung eines in Nadeln krystallisirenden Platinsalzes nicht mehr zu bemerken ist; alsdann übersättigt man schwach mit Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und extrahirt dann durch absoluten Alkohol das salzsaure Salz des Pseudolutidostyrils; — bei Anwendung der letzteren Methode, die rascher zum Ziele führt, löst man die rohen Salze in absolutem Alkohol auf, fügt erst absoluten Aether bis zur beginnenden Trübung und dann alkoholisches Platinchlorid vorsichtig so lange zu, bis es auch nach einigem Stehen keinen Niederschlag mehr erzeugt. Dieser enthält, neben schmierigen Verunreinigungen, das 2 Moleküle Alkohol enthaltende Salz der ursprünglichen Base, wie die Analyse des nochmals umkrystallisirten Produktes zeigte:

	Berechnet	Gefunden
für $(C_8H_{11}ON)_2H_2PtCl_6 + 2C_2H_6O$		
C	30.8	30.5 pCt.
H	4.6	4.6 »
Pt	25.4	25.3 »

Im Filtrate, welches das Salz des Pseudolutidostyrils enthält, entfernt man das Platin durch Schwefelwasserstoff, die Salzsäure durch Digeriren mit überschüssigem Silberoxyd und erhält so nach Abdampfen des Alkohols das freie Pseudolutidostyryl,



Dasselbe ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol und Auswaschen der Krystalle mit Aether zu reinigen, bis es scharf bei 180° schmilzt. Alsdann ist es zufolge der Analyse vollkommen rein.

Ber. für C_7H_9ON	Gefunden
C 68.3	68.1 pCt.
H 7.3	7.4 »

Durch geringe Verunreinigungen wird der Schmelzpunkt bedeutend herabgedrückt und ist dann namentlich durch vorher stattfindendes Erweichen nie scharf; das Gleiche gilt von der durch wiederholtes Destilliren nahezu rein erhaltenen Substanz¹⁾. Das Pseudolutidostyryl löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist aber nicht zerfliesslich, sondern krystallisirt aus jenem in feinen, weich anzufühlenden Fasern, aus diesem in glänzenden, langen Nadeln, welche luftbeständig sind und nur im Zustande nicht völliger Reinheit langsam eine schwach röthliche Färbung annehmen. In Aether löst es sich gleich der methylyrten Base sehr schwer, desgleichen, im Unterschiede von dieser, auch in Benzol kaum. Es siedet bei $303 - 305^{\circ}$ vollkommen unzersetzt, besitzt keinen Geruch und keinen sonderlich charakteristischen Geschmack, reagirt neutral und vereinigt sich sowohl mit Säuren als wie mit Basen. So löst es sich in Kalilauge leicht auf und giebt damit eine im Ueberschuss des Alkalis nur schwer lösliche, in silberglänzenden Flittern sich ausscheidende Verbindung, jedenfalls von der Formel $C_7H_9ON \cdot K$.

Das salzsaure Salz kann in kurzen dicken Prismen, mit domatischen Endflächen von ziemlicher Grösse erhalten werden; es ist zwar leicht löslich, auch in Alkohol, aber auch nicht zerfliesslich. Nach einer Chlorbestimmung des über Schwefelsäure zu constantem Gewicht gebrachten Salzes scheint es 2 Mol. Wasser zu enthalten:

Ber. für $C_7H_9ON, HCl + 2H_2O$	Gefunden
Cl 20.0	19.5 pCt.

Charakteristischer ist das Platindoppelsalz, welches im Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, in kurzen, säulenartigen Krystallen von bräunlicher Farbe erhalten wird und weder Wasser noch Alkohol, wie das Salz der methylyrten Base, bindet.

¹⁾ An dieser Stelle möchte ich eine Bemerkung über den Schmelzpunkt der methylyrten Base anfügen. Derselbe ist nach meiner ersten Mittheilung (diese Berichte XVII, 1028) »wegen der grossen Hygroskopicität des Methylpseudolutidostyryls nicht ganz scharf bestimmbar, liegt aber bei circa 70° «. Diese Angabe bezog sich auf die durch Destillation erhaltene Substanz und wird in der That auch für das auf diese Weise mehrfach dargestellte Produkt fast regelmässig bestätigt. Auf Grund der oben gemachten Erfahrungen wurde indess eine nochmalige Untersuchung desselben vorgenommen und hierbei gefunden, dass sich der Schmelzpunkt durch wiederholtes Lösen des Körpers in Benzol und Fällen mit Ligroin, unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit, bis auf $90 - 92^{\circ}$ erhöht. Eine genaue Bestimmung desselben war indess auch hier wegen der Hygroskopicität des Körpers nicht möglich.

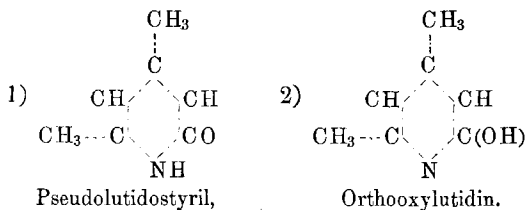
Ber. für $(C_7H_9ON)_2H_2PtCl_6$		Gefunden	
C	25.5	25.0	— pCt.
H	3.0	3.1	— »
Pt	29.8	30.0	29.8 »

Wenn der Körper C_7H_9ON im vorangehenden einfach die Bezeichnung und Formel eines »Pseudolutidostyrls« erhalten hat, so ist damit das Resultat eines zur Entscheidung dieser Frage besonders angestellten Versuches antecipirt worden. Es war sehr wohl zu diskutieren, ob die in dem Methylpseudolutidostyrl zweifellos vorhandene

Atomgruppierung $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{NCH}_3 \end{array}$ (s. Abschnitt III), nach Ersatz dieses Methyls

durch Wasserstoff unverändert als Carbonyl und Imid bestehen bliebe, oder ob hiermit zugleich eine Umlagerung von $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{NH} \end{array}$ zu $\begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ statt-

fände, mit anderen Worten, ob der betreffende Körper wirklich als Pseudolutidostyrl im Sinne der ersteren, oder als »Lutidostyrl« = Orthooxylutidin im Sinne der letzteren von folgenden beiden Constitutionsformeln zu betrachten wäre:



Diese Frage konnte mit Leichtigkeit umgekehrt durch Wiedereinführung von Methyl für Wasserstoff entschieden werden. War bei der Entstehung des Körpers C_7H_9ON ausser der Abspaltung von Methyl keine Veränderung vorgegangen, so musste die Methylierung desselben zum ursprünglichen Methylpseudolutidostyrl zurückführen; lag aber ein Oxylutidin vor, so musste ein mit jenem isomerer Oxylutidinmethyläther entstehen. — Löst man nun den Körper C_7H_9ON in der äquivalenten Menge von Natriummethylat und kocht mit etwas überschüssigem Methyljodid bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, vertreibt den Holzgeist und fügt concentrirte Kalilauge im Ueberschuss zu, so wird ein Oel abgeschieden, welches, mit viel Aether aufgenommen, nach dem Abdestilliren des letzteren über Schwefelsäure langsam zu sechsseitigen Tafeln erstarrt, an der Luft wieder zerfliesst, bei 292° siedet u. s. w., kurz, alle Eigenschaften des Methylpseudolutidostyrls besitzt. Durch den Nachweis, dass auch aus diesem Körper durch Bromwasser das Dibromsubstitutionsprodukt $C_7H_7Br_2ON$ vom Schmelzpunkt 173° erhalten wird, welches bereits früher be-

geschrieben ist, wurde die Identität dieser Substanz mit dem methylirten Pseudostyryl sicher erbracht; endlich ergab sich aus der genauen Untersuchung des aus der alkoholischen Lösung durch Platinchlorid niederfallenden Platinsalzes die Abwesenheit einer zweiten, isomeren Base; die erste wie die letzte Ausscheidung erwies sich durch Aussehen und Platingehalt als das charakteristische, mit 2 Molekülen Alkohol krystallisirende Chloroplatinat des Methylpseudolutidostyryls.

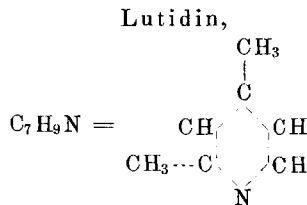
	Berechnet	Gefunden	
für $(C_8H_{11}ON)_2H_2PtCl_6 + 2C_2H_6O$		I.	II.
Pt	25.4	25.5	25.9 pCt.

Der vorliegende Körper ist also nicht hydroxyliertes Lutidin, sondern ein Pseudostyryl, und scheint somit einen bemerkenswerthen Unterschied zwischen Pyridin- und Chinolinverbindungen anzudeuten: Die Vermuthung, dass bei diesen, wie die Entstehung des Carbostyryls als eines *o*-Oxychinolins zeigt, die Atomgruppierung $C(OH)---N$, bei jenen die Lagerung $CO---NH$ in Orthostellung die stabilere zu sein scheint, ist allerdings durch umfassendere Untersuchungen noch zu bestätigen.

Die nahe Verwandtschaft der hier betrachteten Verbindungen mit einem Lutidin wird nun durch die Entstehung eines solchen aus letzterem Körper durch Reduktion erwiesen:

Man erhitzt das salzsaure Salz des Pseudolutidostyryls, mit der 10fachen Menge Zinkstaub innig gemischt, im Wasserstoffstrome möglichst rasch; hierbei destillirt ein flüchtiges, bräunliches Oel, welches sich in der in den vorgelegten Absorptionsapparaten befindlichen Salzsäure fast vollständig löst. Geringe Mengen eines zugleich entstandenen Kohlenwasserstoffs werden durch Filtriren entfernt, die Lösung durch Kochen mit Thierkohle möglichst entfärbt und etwas eingeeengt: Platinchlorid fällt alsdann zunächst etwas Platinsalmiak, entsprechend dem Auftreten des Kohlenwasserstoffs; weitaus der grösste Theil bleibt aber als das unten beschriebene Platindoppelsalz in Lösung.

Die auf bekannte Weise isolirte Base erweist sich in jeder Beziehung als ein



Ihre Eigenschaften sind die der Homologen des Pyridins; es ist eine durchdringend riechende, farblose Flüssigkeit, welche auch das charakteristische Verhalten zeigt, sich in kaltem Wasser zwar leicht zu lösen, aber schon durch ganz gelindes Erwärmen unter starker

Trübung theilweise, beim Kochen vollkommen wieder abgeschieden zu werden.

Ueber festem Kalihydrat getrocknet, siedet sie nach Bestimmung im Pawlewsky'schen Apparate bei 154—155°. Ihre Zusammensetzung wurde festgestellt durch die Analyse des

Platindoppelsalzes. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in bräunlichen oder dunkel orange-farbenen Tafeln, die den bekannten Gypskrystallen ähnlich sind. Es enthält kein Krystallwasser und schmilzt scharf bei 216—217° unter lebhafter Zersetzung.

Ber. für $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
C	26.9	26.8 pCt.
H	3.2	3.4 »
Pt	31.3	31.2 »

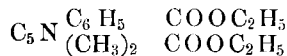
Die übrigen Salze dieses Lutidins sind nicht sonderlich charakteristisch. Das Golddoppelsalz fällt ölig aus und krystallisirt nur schwierig und schlecht; das chlor- und bromwasserstoffsaurer Salz bildet sehr feine Nadeln, die nur an ganz trockener Luft nicht zerfließen. Chromsäure fällt aus etwas concentrirter, auch saurer Lösung nur ein dunkles Oel, welches nicht fest wird. Dagegen ist das Pikrat ein in kaltem Wasser schwer, in heissem mässig löslicher Niederschlag feiner, hellgelber Nadeln, die nicht ganz scharf zwischen 176° und 179° schmelzen. — Die wässrige Lösung der Base fällt aus den Salzen des Eisens, Zinks und Cadmiums, sowie der Sesquioxyde schon in der Kälte, aus denen des Nickels und Mangans erst beim Erwärmen die Hydrate; mit Cobaltnitrat giebt sie grünliche, beim Kochen unveränderliche Flocken, mit Kupferacetat in der Kälte das Hydrat, in der Hitze das Oxyd, während der aus Kupfersulfat in der Kälte entstehende ähnliche Niederschlag sich bei Siedehitze in ein lichtblaues Pulver verwandelt. Auch in Quecksilberchloridlösung wird eine starke, weisse Fällung hervorgebracht, nicht aber in den Lösungen der Quecksilberoxydul-, Blei- oder Silbersalze.

Das vorliegende Lutidin ist wohl das erste, welches unzweifelhaft eine einheitliche Substanz ist. Da die aus den Produkten der trockenen Destillation verschiedener Stoffe isolirten Dimethylpyridine jedesfalls Gemenge von Isomeren darstellen, so konnten beim Vergleich ihrer Eigenschaften wohl Aehnlichkeiten, nicht aber eine Uebereinstimmung gefunden werden, welche die Identität dieses Dimethylpyridins mit einem der früher erhaltenen erwiesen hätte.

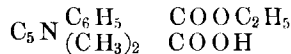
II. Die bei der Entstehung des Methylpseusolutidostyrils aus dem Methylammoniumjodid des Collidindicarbonsäureäthers stattfindende

Spaltung des Pyridinringes unter Austritt von Essigsäure bedurfte gleichfalls noch einer näheren Untersuchung. Es musste vor allem entschieden werden, ob bei der Zersetzung des synthetisch aus Acetessigäther und Acetaldehydammoniak dargestellten Pyridinderivates das als Essigsäure abgespaltene Acetyl ursprünglich dem Acet-Essigäther oder dem Acet-Aldehyd angehörte. Zur Entscheidung dieser Frage schien sich auf den ersten Blick der aus Benzaldehydammoniak und Acetessigäther zu erhaltende Phenyllutidindicarbonsäureäther zu eignen. Derselbe müsste in eine Jodmethylverbindung umgewandelt und diese durch Alkali in ein »Dehydrid« übergeführt werden. Letzteres müsste dann durch concentrirte Säuren in der Hitze neben Kohlensäure entweder Benzoësäure abspalten und ein mit dem schon bekannten identisches Pseudostyryl liefern — wodurch man erkennen würde, dass auch bei der analogen Zersetzung des Collidindicarbonsäureäthers das Aldehydradikal ausgeschieden wird — oder das Dehydrid müsste, gleich letzterem Körper, Essigsäure entbinden, und ein Pseudostyryl liefern, welches noch das Phenyl des Benzaldehyds enthält, — wodurch bewiesen wäre, dass auch beim Collidindicarbonsäureäther das austretende Acetyl ursprünglich dem Acetessigäther angehörte. — Der experimentellen Durchführung dieses Planes stellte sich nun allerdings sogleich ein Hinderniss entgegen, welches eine Abänderung des Verfahrens nothwendig machte: Phenyllutidindicarbonsäureäther vereinigt sich mit Jodmethyl selbst bei Temperaturen bis über 200° nicht mehr; er bleibt vollkommen unverändert, während Collidindicarbonsäureäther wenigstens noch partiell in das Ammoniumjodid verwandelt wird.

Da diese Indifferenz jedenfalls eine Folge der Abschwächung des basischen Charakters ist, welche der Aether durch Eintritt von Phenyl für Methyl erfahren hat, so musste seine positive Natur durch Entfernung einer anderen negativen Gruppe, und zwar eines äthylirten Carboxyls, COOC_2H_5 , zuerst wieder gesteigert werden. Zu diesem Zwecke wurde der Phenyllutidindicarbonsäureäther



durch Vermittlung des sauren Aethers

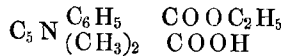


in den Monocarbonsäureäther $\text{C}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \end{array} \text{COOC}_2\text{H}_5$ übergeführt.

Da die hierbei erhaltenen Zwischenprodukte noch nicht bekannt sind, so seien sie im folgenden kurz charakterisirt. — Phenyllutidindicarbonsäureäther wird mit etwas weniger als der einem Molekül

entsprechenden Menge von alkoholischem Kali anhaltend gekocht, darauf der Alkohol abdestillirt, Wasser zugesetzt und die kleine Menge des unveränderten neutralen Aethers abfiltrirt. Versetzt man sodann das Filtrat mit der gleichfalls 1 Molekül entsprechenden Menge Salzsäure, so fällt der saure Aether vollständig als krystallinische Masse aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen ist.

Der saure Aether der Phenyllutidindicarbonsäure



bildet glänzende, würfelähnliche Krystalle vom Schmelzpunkt 179 bis 180°, löst sich in kaltem Alkohol und Aether nur wenig, leicht in heissem Alkohol auf; selbst von siedendem Wasser wird er nur spurenweise aufgenommen, ertheilt ihm aber deutlich saure Reaktion und schwach sauren und bitterlichen Geschmack.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$		Gefunden	
		I.	II.
C	68.2	67.4	— pCt.
H	5.7	5.8	— »
N	4.7	—	5.0 »

In Alkalien und auch in Ammoniak löst sich die Aethersäure leicht auf und giebt in neutraler Lösung mit Zinksalzen in der Kälte langsam, rasch in der Siedehitze eine Fällung mikroskopischer, zu Rosetten vereinigter Nadelchen, mit Cadmiumsalzen schon bei gewöhnlicher Temperatur einen ähnlichen Niederschlag, desgleichen mit Silber-, Quicksilberoxyd- und Oxydulsalzen starke, weisse Fällungen; am charakteristischsten ist das fast ganz unlösliche und amorphe, hellviolette, pulverartig ausfallende Kupfersalz.

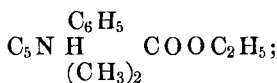
Beim Destilliren zerfällt die Aethersäure, wie zu erwarten war, ganz glatt im Sinne der Gleichung



in Kohlendioxyd und den Monocarbonsäureäther.

Senkt man ein Thermometer in die bei 180° geschmolzene Substanz, so beobachtet man beim weiteren vorsichtigen Erhitzen bis 230° nur eine sehr geringe, zwischen 250° und 270° eine sehr lebhafte und von da ab bis gegen 290° wieder schwächer werdende Gasentwicklung, welche alsdann über 300° einem ruhigen Sieden Platz macht. Unterbricht man auf diesem Punkte das Erhitzen, so entspricht der Gewichtsverlust fast genau dem nach obiger Gleichung für die Abspaltung von Kohlensäure berechneten Menge von 14.7 pCt. So z. B. hatten hierbei 33.3 g saurer Aether 5.0 g = 15.0 pCt. an Gewicht verloren. Das zurückbleibende Oel ist der

Phenyllutidinmonocarbonsäureäther,



derselbe geht zwischen 316—320° vollkommen als helle, sehr dicke, aber nicht erstarrende Flüssigkeit über, und ist zufolge der Analyse für weitere Verwendung bereits genügend rein:

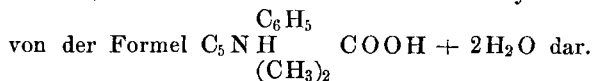
Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N		Gefunden
C	75.3	74.5 pCt.
H	6.7	6.7 »

Er löst sich mit Leichtigkeit schon in verdünnten Säuren auf; die hierbei gebildeten Salze krystallisiren aber schlecht oder gar nicht; nur das

Platindoppelsalz, (C₁₆H₁₇O₂N)₂H₂PtCl₆, kann mit einiger Vorsicht krystallisirt und zur Analyse tauglich erhalten werden. Aus alkoholischer oder auch aus concentrirter, wässriger Lösung fällt es allerdings stets als nur schwierig erstarrendes rothes Oel nieder; dagegen liefert die verdünnte salzsaure Lösung des Aethers, allmählich mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, beim freiwilligen Eindunsten über Schwefelsäure hellrothe, kugelige Aggregate, welche lufttrocken erst bei 196° unter Zersetzung zu einer ebenfalls rothen Flüssigkeit schmelzen, und durch ihre Analyse die oben angeführte Formel bestätigen:

Ber. für (C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N) ₂ H ₂ PtCl ₆		Gefunden
C	41.6	41.0 pCt.
H	3.9	4.0 »
Pt	21.4	21.3 »

Bei dieser Gelegenheit wurde nebenbei auch noch die freie Phenyllutidinmonocarbonsäure dargestellt; man verseift den Aether durch Kochen mit überschüssigem, alkoholischem Kali, entfernt den Ueberschuss des letzteren durch Einleiten von Kohlendioxyd, verjagt im Filtrate vom Kaliumbicarbonat den Alkohol, fällt in wässriger Lösung mit etwas überschüssiger Kupfersulfatlösung bei 70—80°, und zersetzt das ausgefallene, unten zu beschreibende Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff. Die so erhaltene Lösung giebt beim Eindampfen und raschen Erkalten eine reichliche Ausscheidung weicher, seidenglänzender Nadeln, die sich beim Reiben rasch in körnige Kryställchen verwandeln. Dieselben werden durch nochmaliges Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser, in dem sie sich sehr leicht lösen, in stark glänzenden kleinen Prismen mit domatischen Endflächen gewonnen, und stellen dann die reine Phenyllutidincarbonsäure



Sie verliert ihr Krystallwasser bei 120—130°, wird hierdurch undurchsichtig weiss und schmilzt dann bei 189—190°.

Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N$		Gefunden	
C	74.0	73.7	— pCt.
H	5.7	5.9	— »
$2H_2O$	13.7	13.9	13.8 »

Das Kaliumsalz der Säure ist auch in Alkohol leicht löslich, aber nicht zerfliesslich; auch die meisten Salze der Schwermetalle sind in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme des undeutlich krystallinischen, beim Kochen mit Wasser braun werdenden Silbersalzes, des pulverigen Quecksilberoxydsalzes und des erst in der Hitze ausfallenden krystallinischen Cadmiumsalzes. Die Salze der Sesquioxyde sind ebenfalls unlöslich. Auch hier ist sehr charakteristisch das

Kupfersalz, $(C_{14}H_{12}O_2N)_2Cu$; in Kupfersalzen erzeugt die Lösung des Kaliumsalzes der Säure in der Kälte eine mässig starke grünlichblaue, gelatinöse Fällung; dieselbe nimmt aber beim Erwärmen, besonders rasch zwischen 70—80°, eine violette Färbung an, wird pulverig und schlägt alsdann in Folge ihrer vollständigen Unlöslichkeit die Säure vollkommen nieder. Zuzolge der Analyse enthält das Salz kein Krystallwasser:

Ber. für $(C_{14}H_{12}O_2N)_2Cu$		Gefunden	
Cu	12.3	12.6	pCt.

Als Repräsentant der Verbindungen der Phenyllutidincarbonsäure mit Mineralsäuren wurde noch untersucht das

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{13}O_2N)_2H_2PtCl_6 + H_2O$; dasselbe bildet ziemlich leicht lösliche, orangerothe, rechtwinklige Prismen, welche bei 110—115° unter Verlust ihres Moleküles Wasser eine gelbe Farbe annehmen.

Ber. für $(C_{14}H_{13}O_2N)_2H_2PtCl_6$		Gefunden	
C	38.7	38.4	pCt.
H	3.3	3.4	»
Pt	22.7	22.4	»
H_2O	3.9	3.9	»

Um nach dieser eingeschalteten Notiz über die Carbonsäure des Phenyllutidins wieder zur eigentlichen Untersuchung zurückkehren, so ist bei dieser die Hoffnung, dass sich der Monocarbonsäureäther nunmehr mit Jodmethyl vereinigen werde, nicht getäuscht worden. Man braucht nur gleiche Gewichtstheile beider ohne Verdünnungsmittel mehrere Stunden lang im Wasserbade bei 100° zu digeriren, um eine fast vollständige Verbindung herbeizuführen. Der in eine compacte Masse feiner Nadeln verwandelte Röhreninhalt wird nur noch mit wenig Alkohol ausgewaschen, um dadurch kleine Mengen unangegriffenen Aethers zu entfernen. Der Rückstand ist das erwartete

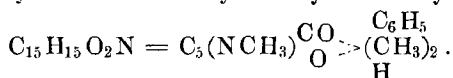
Methylammoniumjodid des Phenyllutidincarbonsäure-
äthers, $C_5NH(C_6H_5)COOC_2H_5, J(CH_3)_2$.

Dasselbe löst sich in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer, leichter in Siedehitze, und kann daher bequem durch Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden:

Ber. für $C_{16}H_{17}O_2N, CH_3J$	Gefunden
J 32.0	32.2 pCt.

Es bildet lange glänzende Nadeln, die erst bei 200° zu erweichen beginnen und bei $205\text{--}206^{\circ}$ unter Gasentwicklung schmelzen. Genau wie die Ammoniumjodide der Carbonsäureäther des symmetrischen Collidins wird auch dieses durch Kalihydrat in ein eigenthümliches Dehydrid verwandelt. Diese Zersetzung verläuft indess nicht ganz so glatt, wenigstens nicht in wässriger Lösung, in der sich bei gewöhnlicher Temperatur stets ein Theil des Jodids, wohl in Folge seiner Schwerlöslichkeit, der Reaktion entzieht, während bei Siedehitze wieder eine partielle Verharzung eintritt. Am besten setzt man zur warmen alkoholischen Lösung des Salzes alkoholische Kalilauge im Ueberschuss, lässt einige Stunden stehen, kocht einmal auf, stumpft das überschüssige Kali durch Kohlensäure ab, verdampft den Alkohol, wäscht die Kalisalze durch Wasser weg, trocknet die zurückbleibende braune Masse bei 110° und extrahirt sie wiederholt mit siedendem Benzol. Hierdurch bleiben die braunen, humusartigen Verunreinigungen fast vollständig zurück; die Lösung enthält das

Methyl-Carbo-Phenyllutidyliumdehydrid,



bezüglich seiner Eigenschaften den früher beschriebenen lakton- oder betaïnartigen Dehydriden durchaus ähnlich.

Beim Eindampfen der Benzollösung erhält man es in breiten, wahrscheinlich rhombischen Tafeln, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel zu reinigen sind.

Merkwürdig sind dieselben dadurch, dass sie in der Regel 1 Molekül Krystallbenzol enthalten. Die Individuen besitzen in diesem Falle einen starken Glasglanz, werden aber beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit augenblicklich matt, verbreiten auch vollkommen trocken einen starken Geruch nach Benzol, haben dasselbe in kürzester Zeit völlig verloren und sind dann zu einem schneeweissen Pulver zerfallen. Die Bestimmung dieses Krystallbenzols konnte unter diesen Umständen, wegen rapider Gewichtsabnahme der rasch abgepressten und sofort auf die Wage gebrachten Substanz, nur annähernd genau

ausfallen, zeigt aber doch unzweifelhaft, dass 1 Molekül Benzol gebunden ist.

Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N + C_6H_6$		Gefunden		
C_6H_6	24.6	23.4	24.0	24.1 pCt.

Bisweilen scheidet sich das Dehydrid aber auch aus Benzol-lösung ohne Krystallbenzol aus; dies scheint immer dann einzutreten, wenn die Ausscheidung aus concentrirter Lösung und rasch erfolgt, sowie, wenn man den Anstoss zur Krystallisation durch Hineinwerfen eines Körnchens der zu Pulver zerfallenen Substanz giebt. In diesem Falle sind die Krystalle zwar im allgemeinen Habitus den vorher beschriebenen ähnlich, indess meist etwas kleiner, und besitzen nicht so starken Glanz, bleiben aber dafür an der Luft und selbst beim Erwärmen bis auf 120° auch äusserlich ganz unverändert. Die Analyse der Substanz ergab leider trotz wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol oder anderen Lösungsmitteln und den verschiedensten Reinigungsversuchen keine zur berechneten Formel ganz genau stimmende Zahlen; der Gehalt an Kohlenstoff erhöhte sich zwar langsam, blieb aber auch im günstigsten Falle nur reichlich ein Procent hinter dem geforderten zurück; während der Schmelzpunkt merkwürdiger Weise sehr rasch bei $160-161^{\circ}$ constant wurde.

Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N$		Gefunden		
C	74.7	73.5	—	pCt.
H	6.2	6.2	—	»
N	5.8	—	5.9	»

Das Dehydrid löst sich leicht nur in heissem Benzol oder Alkohol auf, dagegen selbst in siedendem Wasser und Aether nur spurenweise. In grösserer Menge wird es von mässig starker Salzsäure aufgenommen, und aus dieser Lösung durch Wasser oder Ammoniak theilweise, durch Kalilauge aber vollständig wieder ausgefällt. Salzartige Verbindungen mit Mineralsäuren und selbst mit Platinchlorid sind nicht isolirbar. Beim Erhitzen zersetzt es sich vollkommen, ohne selbst in Spuren flüchtig zu sein.

Mit diesem Körper konnte nunmehr der entscheidende Versuch über die Art seiner Zersetzung durch concentrirte Säuren angestellt werden. Schwefelsäure versagt hier allerdings ihre Dienste, weil sie beim Erhitzen starke Verkohlung bewirkt; dagegen wirkt rauchende Salzsäure bei $170-180^{\circ}$ in glatter Weise.

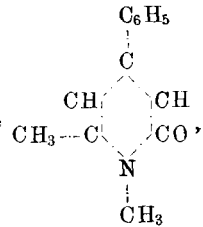
Nach mehrstündiger Einwirkung ist der Inhalt des Digestionsrohres, der ursprünglich eine klare Lösung des Dehydrids in der Säure darstellt, durch Bildung zahlreicher, kleiner Nadeln breiig erstarrt. Druck ist nicht vorhanden, dagegen Essigsäure durch den Geruch schon deutlich wahrnehmbar. Um sie sicher nachzuweisen, wurde die Masse mit Wasser versetzt und im Dampfströme erhitzt, das Destillat mit

Silberoxyd geschüttelt und das Filtrat eingedampft; es erschienen alsdann die charakteristischen, perlmutterglänzenden Nadeln des Silberacetates:

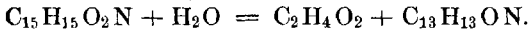
Ber. für $C_2H_3O_2Ag$	Gefunden
Ag 64.7	64.4 pCt.,

während Benzoësäure auch nicht in Spuren nachzuweisen war. Ganz in Uebereinstimmung hiermit steht die Zusammensetzung der in salzsaurer Lösung zurückgehaltenen Base: die Flüssigkeit wird heiss filtrirt und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei farbloser Nadeln des Chlorhydrates. Man übersättigt mit Kalilauge, schüttelt mehrmals mit viel Aether aus, destillirt denselben über kohlen saurem Kali grösstentheils ab und erhält so bei weiterem langsamen Verdunsten über Schwefelsäure die Base in glänzenden, kurzen Prismen von der erwarteten Zusammensetzung $C_{13}H_{13}NO$ als

Methylirtes Pseudostyryl des Phenylpicolins,



entstanden im Sinne der empirischen Gleichung:



Ber. für $C_{13}H_{13}ON$	Gefunden
N 7.0	7.2 pCt.

Dieses Pseudostyryl ist in Alkohol sehr leicht löslich, etwas minder leicht in Benzol, und, besonders im Zustande vollkommener Reinheit, in Aether nur sehr schwierig. Man erhält es aus diesen Lösungsmitteln vom Schmelzpunkt 112° . Auch in heissem Wasser ist es ziemlich reichlich löslich und damit nicht flüchtig; beim Erkalten scheidet es sich unter starker Trübung milchig ab, ist aber dann nicht zum Erstarren zu bringen. Die Reaktion ist neutral; seine Salze sind sämmtlich schwer löslich und krystallisiren meist gut, werden aber durch reines Wasser unter Abscheidung der ölförmigen Basis partiell zersetzt, können indessen aus verdünnten Säuren leicht umkrystallisirt werden.

Das bereits oben erwähnte salzsaure Salz, $C_{13}H_{13}ON, HCl$, enthält lufttrocken 2 Moleküle Wasser, die es über Schwefelsäure langsam verliert, und an der Luft rasch vollständig wieder aufnimmt.

	Berechnet		Gefunden		
für $C_{13}H_{13}ON, HCl + 2H_2O$					
Cl	13.1	13.2	13.1	13.0	—
H ₂ O	13.3	—	—	—	13.2

Das Platindoppelsalz $(C_{13}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$ ist ein äusserst schwer lösliches Pulver von lichtgelber Farbe, aus mikroskopischen Nadelchen bestehend. Das Krystallwasser wird gegen 120° ausgetrieben, gegen 140° tritt vollkommene Zersetzung ein.

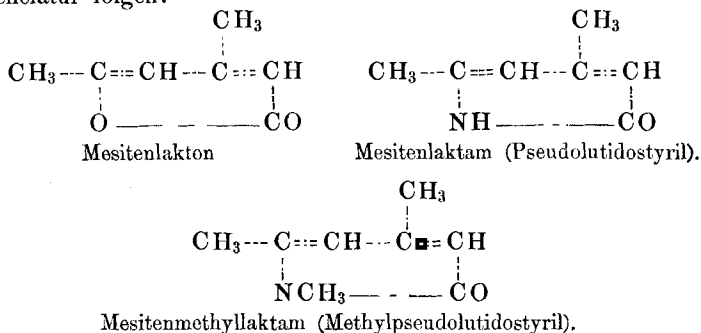
Berechnet		Gefunden
für $(C_{13}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$		
C	36.1	35.4 pCt.
H	3.9	3.9 »
Pt	22.8	22.9 »
<hr/>		
$3H_2O$	6.3	6.6 pCt.

Nitrat, Sulfat und Dichromat bilden gleichfalls weisse, resp. gelbe Nadeln, welche wegen ihrer Schwerlöslichkeit schon aus der wässrigen Lösung der Base durch die betreffenden Säuren gefällt werden. Auch mit Quecksilberoxyd- und Oxydulsalzen erhält man in siedendem Wasser lösliche, gleichfalls in Nadeln krystallisierende Doppelverbindungen mit Blei- und Silbersalzen eine minder starke Fällung, und mit den übrigen Salzen keine Niederschläge durch wässrige Lösung der Basis. Ganz wie das entsprechende Methylpseudolutidostyryl zu Lutidin wird sie sich wohl analog nach Abspaltung des an Stickstoff gebundenen Methyls, zu Phenylpicolin reduciren lassen. Diese Reaktionen sind indess vorläufig nicht weiter verfolgt worden, da mit dem Nachweise der Bildung eines phenylirten Pseudostyryls aus dem Condensationsprodukt von Benzaldehyd-Ammoniak und Acetessigäther unter Abspaltung von Essigsäure die eigentliche Aufgabe gelöst war: es ist hierdurch der Beweis geliefert, dass bei der Spaltung der synthetisch aus Aldehydammoniaken und Acetessigäther darstellbaren Pyridincarbonsäureäther in eine Säure und ein Pseudostyryl nicht das Aldehydradical als die zugehörige Säure ausgeschieden wird, sondern dass stets Essigsäure, aus dem einen Molekül Acetessigäther stammend, auftritt. Hieraus kann noch ein weiterer Schluss gezogen werden: Da das bei der Spaltung der erwähnten Pyridinderivate in deren Molekül verbleibende Aldehydradical bei ihrer Synthese nachgewiesenermaassen zum Stickstoff in die Parastellung tritt¹⁾, so muss die Sprengung des Pyridinringes zwischen dem Stickstoff und einem in Orthostellung zu ihm befindlichen Kohlenstoffatom erfolgen, allerdings unter der Voraussetzung der allein wahrscheinlichen »symmetrischen« Struktur der betreffenden Verbindungen. Die unter dieser Voraussetzung bereits in der ersten Mittheilung aufgestellte und oben nochmals angeführte Gleichung, welche die Verwandlung des Collidindicarbonsäureäthers in Methylpseudolutidostyryl

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1512.

gerade in diesem Sinne wiedergiebt, entspricht also wirklich dem tatsächlichen Vorgang; sie gilt, *mutatis mutandis*, auch für analog zusammengesetzte Körper, und soll auf allgemeinere Giltigkeit noch geprüft werden. Hiernach sind die betreffenden Pseudostyrile, gleich dem Oxindol, Carbostyryl u. s. w., ebenfalls Orthoverbindungen, und die relative Stellung der Methylene, resp. des Phenyls, ergibt sich dann von selbst im Sinne der bereits antecipirten, aufgelösten Formeln.

Durch die in obigem hinlänglich begründeten Constitutionsformeln für diese Pseudostyrile tritt eine Beziehung derselben zu einem von mir aus Condensationsprodukten des Acetessigäthers erhaltenen Lakton auffällig hervor, welches der Formel $C_7H_8O_2$ entspricht und als »Mesitenlakton« bezeichnet worden ist¹⁾. Denkt man sich nämlich das copulirende Sauerstoffatom dieses Körpers durch Imid, NH, resp. Methylimid, NCH_3 , vertreten, so gelangt man zu den oben gegebenen Strukturformeln für das Pseudolutidostyryl, resp. für sein Methylderivat; zur Hervorhebung dieser Beziehungen lasse ich die betr. Körper in etwas modificirter Schreibweise und mit der hiernach gleichfalls möglichen Nomenclatur folgen:



Der Versuch lag nahe, den Zusammenhang zwischen diesen drei Körpern durch Ueberführung des ersten in den zweiten vermittelt Ammoniak, in den letzterwähnten vermittelt Methylamin experimentell nachzuweisen. Alle Bemühungen indessen, eine derartige Reaktion mit dem Lakton, oder seiner Carbonsäure, oder deren Aether auszuführen, verliefen trotz vielfach modificirter Einwirkungsbedingungen, bisher ganz resultatlos. So eigenthümlich diese Thatsache im Vergleich mit den angedeuteten Beziehungen auch erscheint, so wird das Auffällige derselben doch sehr gemildert, wenn man bedenkt, erstens, dass im allgemeinen die Substitution des betreffenden Sauerstoffatoms durch Imid noch bei keinem unzweifelhaft echten Lakton gelungen ist, zweitens, dass im speciellen die zwischen Cumarin und Carbostyryl in ähnlicher Weise bestehende Verwandtschaft gleichfalls nicht durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, p. 1 ff.

die analoge Reaktion gestützt werden kann¹⁾. Wie man nun trotz dieser nicht ausführbaren Synthese des Chinolinderivates an seinen Beziehungen zum Cumarin nicht zweifelt, so dürften dieselben auch für die hier behandelten Pyridinderivate und das dem Cumarin entsprechende Lakton bestehen, wie sie durch obige Formeln zum Ausdruck gebracht werden²⁾.

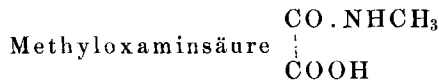
III. Die Oxydation des Methylpseudoluidostyrils

beansprucht in so fern ein gewisses Interesse, als durch sie, im Gegensatze zu der auf eine Pyridinbase führenden Reduktion, Körper der Fettreihe entstehen. Die Base wird durch Kaliumpermanganat im Vergleich mit alkylirten Pyridinen ausserordentlich leicht angegriffen; es werden dabei aber stets auf 1 Molekül derselben sogleich 4 Moleküle Permanganat verbraucht; denn bei Anwendung geringerer Mengen ist sie in entsprechender Quantität unverändert zurück zu gewinnen. Erwärmt man beide Substanzen in dem angegebenen Verhältnisse in gehöriger Verdünnung vorsichtig, so färbt sich die Flüssigkeit schon bei 35—40° braun, und scheidet bei wenig höherer Temperatur plötzlich fast sämtliches Mangan als Superoxyd ab. Man erhitzt dann unter Einleiten von Kohlensäure noch kurze Zeit im Wasserbade bis zur vollständigen Entfärbung, und verfährt dann auf die übliche Weise. In der concentrirten Lösung der rohen Kalisalze ist Essigsäure und auch ursprünglich gebildete Kohlensäure in ziemlicher Menge nachzuweisen, ausserdem als Hauptprodukte noch zwei andere Säuren. Zur Isolirung derselben übersättigt man schwach mit Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ein und extrahirt mit Aether-Alkohol. Das Filtrat von den zurückbleibenden Kalisalzen wird durch Silberoxyd von der Salzsäure, dann durch Schwefelwasserstoff von Spuren gelösten Silbers befreit und giebt sich als Gemenge einer krystallisirenden und einer syrupösen Säure zu erkennen. Erstere kann durch wiederholtes Abpressen, Um-

¹⁾ Tiemann u. Oppermann, diese Berichte XIII, p. 2071.

²⁾ Angesichts der Indifferenz dieser zweifellos laktontartigen Verbindungen gegen Ammoniak und Aminbasen dürfte es daher vielleicht zweifelhaft sein, ob die von v. Pechmann und Welsh entdeckte, höchst interessante Bildung von Pyridinderivaten (diese Berichte XVII, S. 2384) aus Cumalinsäure durch Ammoniak und Amine auf Grund der — übrigens ja auch mit Vorbehalt aufgestellten — Strukturformel dieser Säure zu erklären ist. Letztere würde als Δ -Laktonsäure in nächster Beziehung zu den hier berührten Körpern, speciell zur Isodehydracetsäure, stehen, und damit scheint das total verschiedene Verhalten beider nicht ohne weiteres vereinbar zu sein.

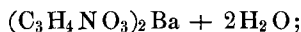
krystallisiren aus Alkohol und Wasser, Auswaschen mit Aether u. s. w. endlich von der letzteren befreit werden, und erweist sich als



Die Verbrennung der freien Säure ergab zwar, obgleich sie durch nochmalige Sublimation gereinigt war, keine besonders scharf stimmende Zahlen:

	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_3$	Gefunden
C	35.0	35.5 pCt.
H	4.8	5.1 »

wohl aber die Analyse ihres charakteristischen Barytsalzes



wie denn auch beide Säuren als Barytsalze weit bequemer von einander getrennt werden können. Neutralisirt man das nach obiger Angabe erhaltene Gemenge derselben genau mit Barytwasser, so scheiden sich nach dem Einengen bei längerem Stehen grosse, diamantglänzende Krystalle aus, welche sich ganz wie das zuerst bei der Oxydation des Caffeïns ¹⁾ erhaltene Salz der Methyloxaminsäure verhalten und dem entsprechend zusammengesetzt sind:

	Berechnet für	Gefunden	
	$(\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$	I.	II.
C	19.1	18.3	— pCt.
H	3.2	3.7	— »
Ba	36.3	36.0	36.1 »
H ₂ O	9.6	—	9.6 »

Die freie Säure, wie auch das Barytsalz, entwickelt beim Kochen mit Alkalien Methylamin und giebt alsdann auch in stark essigsaurer Lösung eine ganz unlösliche Fällung mit Chlorcalcium. Sie ist also als Methyloxaminsäure in Oxalsäure übergeführt worden.

Bezüglich der zuerst von Wurtz ²⁾, dann von Wallach ³⁾ dargestellten Säure habe ich bei sonstiger Uebereinstimmung, nur den Schmelzpunkt etwas höher, nämlich nicht bei 140°, sondern bei 145 bis 146° gefunden, und zwar bei der auf nassem Wege möglichst gereinigten ebenso wie bei der sublimirten Substanz; ich brauche aber wohl kaum anzufügen, dass ich, vor allem auch in Hinsicht auf die nicht scharf stimmende Analyse der Säure, meine Beobachtung nicht für richtiger erachten will. Als charakteristisch möchte ich noch das in neutraler Lösung durch Kupfersulfat- und acetat nicht in der Kälte, rasch aber beim Erwärmen ausfallende, lichtblaue, mikrokrystallinische Kupfersalz erwähnen.

¹⁾ Maly, Hinteregger, Wien. Monatshefte 1881, S. 130.

²⁾ Ann. chim. (3), 40, S. 443.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, S. 67.

Die Methyloxaminsäure tritt übrigens als Oxydationsprodukt des Methylpseudolutidostyrils nur untergeordnet auf; man erhält nur etwa $\frac{1}{3}$ vom Gewichte der Base als Barytsalz der Säure. Das Hauptprodukt ist der oben erwähnte Syrup, welcher, wenn man sich der Barytsalze zur Trennung bedient, auch in diesem Falle als leicht lösliches Salz in den Mutterlaugen bleibt, aus denen man eine geringe Menge des methyloxaminsauren Salzes noch vollständig durch Zusatz des gleichen Volums Alkohol entfernen kann. Es hinterbleibt dann, gleich der zugehörigen Säure, als bräunlicher Syrup, konnte gleich dieser auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden, und gab mit keinem Metallsalze einen Niederschlag, vermittelt dessen man eine Reinigung hätte durchführen können. Daher wurde von weiteren Versuchen zur Isolirung der Säure bei diesem wenig einladenden Verhalten vorläufig abgesehen, um so mehr, als wenigstens die wesentlichste Thatsache festgestellt werden konnte, dass hier gleichfalls eine methylirte Aminsäure mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{NHCH}_3$ vorlag. Beim Kochen der Säure oder des Barytsalzes mit überschüssigen Alkalien entweicht nämlich ein ammoniakalisch riechendes Gas, welches, in Salzsäure aufgenommen, beim Eindampfen zerfliessliche Blätter eines Chlorhydrates ausscheidet, die Carbylaminreaktion giebt und durch den Platingehalt des in goldgelben Tafeln erhaltenen Platinsalzes vollkommen sicher mit Methylamin identificirt wurde:

Ber. für $(\text{CH}_5\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$	Gefunden
Pt 41.6	41.3 pCt.

Durch einen besonderen Versuch wurde aber noch nachgewiesen, dass, wenn man die durch Oxydation des methylirten Pseudostyrils erhaltenen rohen Kalisalze direkt mit überschüssigem Alkali kocht, die Menge des hierbei auftretenden Methylamins der theoretisch geforderten sehr nahe kommt. Es entstehen also auch die methylirten Aminsäuren aus methylirtem Pseudostyryl als Hauptprodukte; ihre Bildung ist nach den oben gegebenen Formeln für diese Pseudostyrile leicht zu erklären und beweist deren Richtigkeit, sofern, dem entsprechend, in ihren alkylirten Derivaten das Alkoholradikal an Stickstoff gebunden sein muss.

Zum Schlusse sei aber noch gestattet, darauf aufmerksam zu machen, dass es auf diese Weise ja auch gelungen ist, den Stickstoff aus den Pyridinverbindungen selbst bei niederen Temperaturen und durch glatte Reactionen zu eliminiren. Dasselbe Ammoniak, welches mit Acetessigäther und Aldehyden durch gewisse Operationen die Bildung eines Pyridinderivates veranlasst, kann aus dem nämlichen Körper durch Methylierung und eine Reihe anderer Umwandlungen schliesslich als methylirtes Ammoniak wiedergewonnen werden.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.