

bei 80°. Die daraus dargestellte Pikrinsäureverbindung schmolz genau wie Naphtalinpikrat bei 149°.

Hieran anknüpfend möchte ich mir noch eine Bemerkung über die Nomenclatur der mit dem Piperidin homologen Basen gestatten. Die jetzige Bezeichnungsweise: Methylpiperidin, Dimethylpiperidin oder Hydropicolin u. s. w. ist sowohl zweideutig wie unbequem. Ich möchte daher vorschlagen zu den Namen dieser Basen diejenigen der Pyridinbasen zu verwerthen unter Zuhülfenahme der Beziehungen, die zwischen den Worten Pyridin und Piperidin bestehen.

Man hat dann:

Pyridin, C_5H_5N .

Picolin, $C_5H_4(CH_3)N$.

Lutidin, $C_5H_3(CH_3)_2N$.

Collidin, $C_8H_{11}N$.

Piperidin, $C_5H_{10}NH$.

Pipecolin, $C_5H_9(CH_3)NH$.

Lupetidin, $C_5H_8(CH_3)_2NH$.

Copellidin, $C_8H_{17}N$ u. s. w.

Ladenburg.

180. C. Dürkopf: Beiträge zur Kenntniss der Reduktions- und Oxydationsprodukte des Aldehydcollidin.

[Aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In einer vorläufigen Mittheilung zeigte ich bereits der Gesellschaft an, dass ich das Aldehydcollidin nach der Methode des Hrn. Prof. Ladenburg der Reduktion unterworfen und eine dem Coniin isomere Base erhalten habe. Zunächst sei es mir gestattet, einige Beobachtungen mitzutheilen, die ich bei der Darstellung des Aldehydcollidin nach dem Verfahren von Kraemer gemacht habe.

Als Ausgangsmaterial für diese synthetische Pyridinbase diente Aethylidenchlorid aus Paraldehyd, welches dem Aethylidenchlorid, das als Nebenprodukt bei der Chloralfabrikation gewonnen wird, vorzuziehen ist. — Dieses wird mit überschüssigem gesättigtem Ammoniak in Einschmelzröhren von schwer schmelzbarem Glase 9 Stunden lang im Luft- oder Oelbad auf 160° erhitzt. Wenn die Reaktion in der gewünschten Weise verlaufen ist, schwimmt das Collidin als hellbraune Oelschicht auf der ammoniakalischen Flüssigkeit, von der es durch Abheben getrennt wird. Nachdem die Rohbase durch festes Kalihydrat entwässert war, wurde sie der fraktionirten Destillation unterworfen,

und auf diese Weise die grössere Menge, etwa $\frac{3}{4}$, vom Siedepunkt 175—177° abgeschieden. — Der Siedepunkt lag bei 176°; A dor und Baeyer, welche es durch Erhitzen von alkoholischem Aldehydammoniak erhielten, geben für das reine Collidin, welches sie aus dem betreffenden Platindoppelsalz gewannen, ebenfalls den Siedepunkt 176° an, während Kraemer denselben zwischen 180—182° legt.

Eine Elementaranalyse bestätigte ausserdem die Reinheit dieser Fraktion.

0.1296 g Base gaben 0.3769 g Kohlensäure und 0.1084 g Wasser.

| | Berechnet für $C_8H_{11}N$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 79.34 | 79.26 pCt. |
| H | 9.09 | 9.29 » |

Das Aldehydcollidin bildet eine farblose Flüssigkeit, welche auch nach monatelangem Stehen farblos bleibt; es besitzt einen mässig starken aromatischen, durchaus nicht angenehmen Geruch. Das spec. Gewicht fand ich = 0.9389, bezogen auf Wasser von 4°, während Wurtz, der es bekanntlich aus Aldolammoniak herstellte, 0.9430 bei 0° = 0.9395 bei + 4° beobachtete. Das vollkommen reine Collidin wurde jetzt nach dem bekannten Verfahren des Hrn. Prof. Ladenburg der Reduktion unterworfen.

Da die hydrirte Base, gleich den übrigen Piperidinbasen, ein luftbeständiges Chlorhydrat bildete, so versuchte ich auf Grund dieser Eigenschaft das nicht reducirte hygroskopische salzsaure Collidin durch Abpressen zwischen Fliesspapier zu entfernen. Aus dem gelblich gefärbten Rückstande wurde die Base in einem Kolben durch Kalihydrat freigemacht und mit Wasserdämpfen abdestillirt. Nach dem Trocknen über festem Kali wurde dieselbe mehrfach fraktionirt; der Siedepunkt der Hauptfraktion lag zwischen 163—165°.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

I. 0.2285 g Substanz gaben 0.6346 g Kohlensäure und 0.2615 g Wasser.

II. 0.1670 g Substanz gaben 0.4647 g Kohlensäure und 0.1923 g Wasser.

| | Ber. für $C_8H_{17}N$ | Gefunden | |
|---|-----------------------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 75.59 | 75.74 | 75.87 pCt. |
| H | 13.38 | 12.72 | 12.77 » |

Diese Analysen zeigen, dass es mir noch nicht gelungen war, alles salzsaure Collidin durch Abpressen zu entfernen. Deshalb wurde die Fraktion 163—166 nochmals in das Chlorhydrat verwandelt und wiederholt zwischen Fliesspapier abgepresst.

Aus demselben wurde, wie oben, die Base freigemacht, getrocknet und fraktionirt. Der Siedepunkt war gesunken, er lag jetzt zwischen 162—163°.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0.1321 g Substanz gaben 0.3666 g Kohlensäure und 0.1540 g Wasser.

| | Ber. für $C_8H_{17}N$ | Gefunden |
|---|-----------------------|------------|
| C | 75.59 | 75.69 pCt. |
| H | 13.38 | 12.95 » |

Die Zahlen zeigten mir, dass sich auf diesem Wege eine vollständige Trennung vom Ausgangsmatriol nicht herbeiführen lasse.

Das Chlorhydrat wurde deshalb in Wasser gelöst und Natriumnitrit hinzugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Nitrosoverbindung scheidet sich alsdann auf der schwach sauren Flüssigkeit als dunkelbraune Oelschicht ab, von der sie durch Abheben getrennt wurde.

Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium wurde der Versuch gemacht, sie im luftverdünntem Raum zu destilliren.

Bei einem Druck von 80 mm siedete dieselbe zwischen $166-168^{\circ}$; aber schon nach kurzer Zeit trat ein so heftiges Stossen ein, dass der Versuch eingestellt werden musste. — Die Nitrosoverbindung wurde deshalb in Gegenwart von Wasser mit concentrirter Salzsäure durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Das erhaltene Chlorhydrat wurde durch Natronlauge zerlegt und die Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Nach dem Trocknen über Kali zeigte auch diesmal die Hauptmenge den Siedepunkt $162-164^{\circ}$.

Die Elementaranalysen lieferten jetzt genau auf die Formel $C_8H_{17}N$ stimmende Zahlen.

- I. 0.1738 g Substanz gaben 0.4817 g Kohlensäure und 0.2112 g Wasser.
- II. 0.1402 g Substanz gaben 0.3870 g Kohlensäure und 0.1612 g Wasser.
- III. 0.3322 g Substanz gaben 32.7 ccn. Stickstoff. Temperatur des zum Ablesen benutzten Wassers = 16° , Barometerstand: 765.2 mm.

| Ber. für $C_8H_{17}N$ | I. | II. | III. |
|-----------------------|-------|-------|--------------|
| C | 75.59 | 75.58 | 75.29 — pCt. |
| H | 13.38 | 13.49 | 13.40 --- » |
| N | 11.02 | — | — 11.37 » |
| | 99.90 | | |

Aus der Dampfdichte, welche nach der Hofmann'schen Methode im Anilindampf ausgeführt wurde, berechnet sich das Molekulargewicht zu 126.4, während die Theorie 127 verlangt. Das Aldehydcollidinhexahydrür (Copellidin vergl. die vorhergehende Mittheilung) bildet eine farblose, ölige, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die im reinen Zustande gegen Licht und Luft beständig ist; es be-

sitzt einen stechend ammoniakalischen Geruch, der aber schwächer ist, als bei den übrigen Piperidinbasen. In Wasser ist es ziemlich unlöslich und wird durch Wärme nicht wieder abgeschieden. Die physiologische Wirkung ist dem Coniin ähnlich, jedoch weit schwächer.

Das specifische Gewicht ist

$$\text{bei } 0^{\circ} = 0.8653$$

$$\text{bei } 15^{\circ} = 0.8546$$

bezogen auf Wasser von 4° .

Gegen Säuren giebt sich das Hexahydrür als eine einsäurige Base zu erkennen. Es ist meist nicht schwierig, gut krystallisirbare Salze zu erhalten. Das Chlorhydrat bildet farblose Nadeln, die bei 171° schmelzen; es ist nur wenig hygroskopisch und leicht in Wasser löslich.

Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_8H_{17}N$.

0.1753 g gaben 0.3748 g Kohlensäure und 0.1803 g Wasser.

| | Theorie | Versuch |
|---|---------|------------|
| C | 58.64 | 58.31 pCt. |
| H | 11.04 | 11.42 » |

Das Bromhydrat krystallisirt in büschelförmigen Nadeln, die nicht hygroskopisch sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 165° .

Eine Brombestimmung ergab folgende Resultate:

0.2828 g Substanz 0.2567 g Bromsilber dem 0.10927 g Brom entsprechen.

| | Ber. für $C_8H_{17}NHBr$ | Gefunden |
|----|--------------------------|------------|
| Br | 38.60 | 39.59 pCt. |

Das Jodhydrat bildet eine strahlig krystallinische Masse, die sich aber bald durch Ausscheidung von Jod rothbräunlich färbt.

Das Golddoppelsalz scheidet sich in schönen, scheinbar quadratischen Säulen ab. In heissem Wasser ist es leicht löslich und fällt stets in Form von Oeltropfen aus, die nicht wieder krystallinisch erstarren. Der Schmelzpunkt liegt bei 105° .

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte Zahlen, welche der Formel



entsprechen.

I. 0.2052 g Substanz gaben 0.1554 g Kohlensäure und 0.0734 g Wasser.

II. 0.3167 g Substanz gaben 0.1332 g Gold.

| | Theorie | Versuch | |
|----|---------|---------|---------|
| C | 20.60 | 20.65 | — pCt. |
| H | 3.86 | 3.97 | — » |
| Au | 42.10 | — | 42.05 » |

Das Platindoppelsalz lässt sich nur krystallinisch erhalten, wenn man das Chlorhydrat mit Platinchlorid versetzt und auf dem

Wasserbade soweit eindampft, bis eine ölarartige Masse resultirt. Diese löst sich in der Wärme leicht in Wasser und Alkohol, und nach einiger Zeit scheidet sich das Platindoppelsalz in schönen, gelben Nadeln ab. Es schmilzt bei 105° getrocknet, bei 145—147°. In Wasser ist es ungemeyn löslich.

Die Analysen bestätigten die Zusammensetzung



- I. 0.1883 g Substanz gaben 0.2005 g Kohlensäure und 0.0968 g Wasser.
 II. 0.1664 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0487 g Platin.

| | Berechnet | | Gefunden | | |
|----|-------------------------------|--|----------|-------|------|
| | für $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$ | | I. | II. | |
| C | 29.03 | | 29.04 | — | pCt. |
| H | 5.42 | | 5.71 | — | » |
| Pt | 29.17 | | — | 29.26 | » |

Als sekundäres Amin musste sich der Wasserstoff der Imidgruppe durch Säureradicale ersetzen lassen.

Benzoylchlorid wirkt bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit Heftigkeit auf das Hexahydrür ein und in wenigen Augenblicken ist das Ganze zu einer blendend weissen Krystallmasse erstarrt. Untersucht wurde diese Verbindung weiter nicht.

In grösserer Menge wurde die Acetylverbindung hergestellt und eingehend studirt.

In einem Einschmelzrohr wurden 5 g Copellidin mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid versetzt, das ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Base einwirkte. Das Gemenge färbte sich gelb und erwärmte sich beträchtlich. Nach 4stündigem Erhitzen auf 160° wurde der Röhreninhalt destillirt; die Acetylverbindung ging bei 254° unzersetzt über.

Bei der Verbrennung wurden folgende Resultate erhalten:

0.1546 g Substanz gaben 0.4021 g Kohlensäure und 0.1551 g Wasser.

| | Berechnet | | Gefunden |
|---|------------------------|--|------------|
| | für $C_8H_{16}NCH_3CO$ | | |
| C | 71.00 | | 70.93 pCt. |
| H | 11.24 | | 11.13 » |

Die Acetylverbindung bildet eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die neutral reagirt; im Geruch ähnelt sie dem Nicotin. Das specifische Gewicht wurde gefunden

bei 0° = 0.9787

bei 21° = 0.9660

bezogen auf Wasser von + 4°.

Nachdem der Versuch gelungen war, den Imidwasserstoff durch Säureradicale zu ersetzen, wurde im weiteren versucht, Alkoholradicale einzuführen.

Die Piperidinbase wurde in Methylalkohol gelöst und darauf Jodmethyl in kleinen Portionen eingetragen. Eine sichtbare Reaktion findet auf diese Weise nicht statt, während Jodmethyl auf die nicht verdünnte Base mit grosser Heftigkeit einwirkt. Noch ehe Jodmethyl, das in kleinem Ueberschusse angewandt wurde, eingetragen war, schieden sich lange prachtvolle weisse Nadeln ab, die sich noch vermehrten, als der Kolbeninhalt 24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen blieb. Die Krystalle wurden abfiltrirt und mit Aether, in dem sie nicht löslich sind, gut gewaschen. In Wasser sind sie ziemlich leicht löslich und werden durch Zusatz von wenig Natronlauge in langen, weissen Nadeln wieder ausgeschieden. Zur Reinigung wurde die Substanz in Aethylalkohol gelöst und durch Aether wieder ausgefällt; ich hielt dieselbe für das jodwasserstoffsäure Salz des Methylcopellidins. Eine Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz zeigte aber, dass diese Vermuthung irrig war.

0.2385 g Substanz gaben 0.3727 g Kohlensäure und 0.1724 g Wasser.

| | Ber. für $C_8H_{16}NCH_3HJ$ | Gefunden |
|---|-----------------------------|------------|
| C | 40.30 | 42.61 pCt. |
| H | 8.15 | 8.04 » |

Dagegen berechnen sich für das Dimethylcopellidiniumjodid folgende Zahlen:

| | Ber. für $C_8H_{16}(CH_3)_2J$ | Gefunden |
|---|-------------------------------|------------|
| C | 42.76 | 42.61 pCt. |
| H | 7.84 | 8.04 » |

ein Beweis dafür, dass Jodmethyl theilweise gleich weiter eingewirkt hatte.

Das alkoholische Filtrat wurde eingedampft, um überschüssiges Methyljodid und Methylalkohol zu entfernen und der Rückstand in einem Kolben durch Kalilauge zerlegt. Es schied sich eine braun gefärbte Oelschicht ab, die mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde. Nach dem Trocknen über festem Kali destillirt die Hauptmenge zwischen 164—165° über. Der Siedepunkt ist also durch den Eintritt einer Methylgruppe um 2° gestiegen.

Bei der Verbrennung wurden folgende Resultate erhalten:

0.1335 g Substanz gaben 0.1660 g Wasser und 0.3743 g Kohlensäure.

| | Ber. für $C_8H_{16}CH_3N$ | Gefunden |
|---|---------------------------|------------|
| C | 76.50 | 76.46 pCt. |
| H | 13.48 | 13.89 » |

Eine Bestimmung der Dampfdichte führte zu dem Molekulargewicht 139.5, während die Theorie 141 verlangt.

Das Methylcopellidin ist ein farbloses Oel mit stark alkalischen Eigenschaften, in Wasser ist es wenig löslich. Das spec. Gewicht fand ich

bei $0^{\circ} = 0.8519$

bei $13^{\circ} = 0.8440$

bezogen auf Wasser bei 4° .

In ihrem ganzen Verhalten zeigt die nun wieder tertiäre Base grosse Aehnlichkeit mit dem Collidin; sie hat den stechenden Geruch des Hexahydrürs verloren und den der Pyridinbasen angenommen. Mit Jodmethyl vereinigt es sich mit explosionsartiger Heftigkeit zu dem Dimethylcopellidiniumjodid.

Auch die Salze dieser Base zeigen ein ähnliches Verhalten wie die des Collidins, da sie nur schwierig zur Krystallisation gebracht werden können.

Das Bromhydrat bildet weisse Nadeln, welche zu Warzen vereinigt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 151° . Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1295 g Substanz gaben 0,1105 g Bromsilber.

| | |
|------------------------------|------------|
| Ber. für $C_8H_{16}NCH_3HBr$ | Gefunden |
| Br 35.92 | 36.14 pCt. |

Das salzsaure Salz krystallisirt zwar, ist aber sehr hygroskopisch. Auf Zusatz von Gold- und Platinchlorid scheidet sich das betreffende Doppelsalz in Form von Oeltropfen aus, die nicht krystallinisch erstarrten.

Auf Zusatz von Pikrinsäure erhält man das Pikrat in schönen, gelben Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 112° zeigten.

Mit Quecksilberchlorid erhält man ebenfalls ein krystallinisches Salz.

Ein Theil des Dimethylcopellidiniumjodids, dessen Schmelzpunkt bei $267-268^{\circ}$ liegt, wird durch Schütteln mit Chlorsilber in das betreffende Chlorid übergeführt. Auf Zusatz von Platinchlorid schied sich das Doppelsalz in schönen, gelben Octaedern ab, die auf 254° erhitzt verkohlen. Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2412 g Substanz gaben 0.0650 g Platin.

| | |
|--|------------|
| Berechnet | Gefunden |
| für $(C_8H_{16}[CH_3]NCH_3Cl)_2PtCl_4$ | |
| Pt 27.05 | 26.99 pCt. |

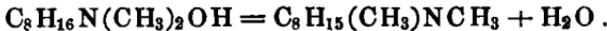
Das Quecksilbersalz scheidet sich in schönen, weissen Nadeln ab. Eine Quecksilberbestimmung bestätigte die Zusammensetzung



0.2822 g Substanz gaben 0.1769 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.1525 g Quecksilber.

| | | | |
|----|------------------------------------|--|------------|
| | Berechnet | | Gefunden |
| | für $C_8H_{16}N(CH_3)_2Cl_2HgCl_2$ | | |
| Hg | 54.49 | | 54.04 pCt. |

Es wurde ferner der Versuch gemacht, aus dem Dimethylcopellidiniumjodid die betreffende Pyridinbase abzuscheiden. Es wurde zu dem Zweck ein Theil derselben mit festem Natronhydrat der Destillation unterworfen. Gleich am Anfange gingen geringe Mengen einer Base über, die sich im Geruch von dem Methylcopellidin unterschied. Da aber die Ausbeute nach dieser Methode sehr schlecht ausgefallen war, so wurde der Rest des Dimethylcopellidiniumjodids, 16 g, durch Schütteln mit Silberoxyd in das Ammoniumhydroxyd übergeführt. Dieses liess sich in einer Retorte ohne Zersetzung concentriren und erst, als alles Wasser abdestillirt war, trat die gewünschte Zersetzung ein nach der Gleichung:



Die Base destillirte mit den gebildeten Wasserdämpfen über und schwamm als farblose Oelschicht auf dem Wasser, in dem sie nur wenig löslich ist. Nach dem Trocknen über festem Kali ging die Base bei der Destillation zwischen $171-173^\circ$ über. Die Ausbeute betrug etwa 2 g. Die Analysen zeigten, dass die Spaltung im obigen Sinne stattgefunden hatte.

- I. 0.1403 g Substanz gaben 0.4014 g Kohlensäure und 0.1736 g Wasser.
- II. 0.1799 g Substanz gaben 0.5102 g Kohlensäure und 0.2188 g Wasser.
- III. 0.1462 g Substanz gaben 11.3 ccm Stickstoff reducirt auf 0° und 760 mm.

| | | | | | |
|---|--------------------------|--|----------|-------|--------|
| | Berechnet | | Gefunden | | |
| | für $C_8H_{15}CH_3NCH_3$ | | I. | II. | III. |
| C | 77.42 | | 78.03 | 77.35 | — pCt. |
| H | 13.54 | | 13.74 | 13.52 | — » |
| N | 9.04 | | — | — | 9.62 » |

Das Dimethylcopellidin ist eine farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, von widerlichem, an Trimethylamin erinnernden Geruch. Das specifische Gewicht fand ich

$$\text{bei } 25^\circ = 0,7816$$

bezogen auf Wasser von 4° .

Wird die Lösung des Chlorhydrats mit Goldchlorid versetzt, so entsteht sofort eine milchige Trübung; nach wenigen Augenblicken scheidet sich das Golddoppelsalz in schönen, gelben Nadeln ab. Beim

Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser fällt es in glänzenden Blättchen aus. Schon nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden Goldfitterchen bemerkt, ein Zeichen, dass bereits eine Zersetzung dieses Salzes stattgefunden hatte. Aehnliche Erfahrungen hat Hofmann seiner Zeit mit den Goldsalzen des dimethylirten Piperidin und Coniin gemacht. In Wasser, Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich.

Wurde die salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt, so schied sich das Doppelsalz in gelben, seidenglänzenden Nadeln ab. In Wasser ist es ungewein löslich, unter gewissen Bedingungen jedoch nicht in Aether und Alkohol. Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Salzes liegt bei 93°. Die Elementaranalyse der bei 75° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0.1419 g Substanz gaben 0.1750 g Kahlensäure und 0.0823 g Wasser.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| für $[C_8H_{15}(CH_3)NCH_3HCl]_2PtCl_4$ | | |
| C | 33.43 | 33.69 pCt. |
| H | 6.13 | 6.44 » |

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Dimethylcopellidin bereits in der Kälte zu dem Trimethylcopellidiniumjodid. In dieser Verbindung das Jod wieder durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen und Wasser abzuspalten, um eine Sprengung des Moleküls in einen Kohlenwasserstoff und Dimethylamin auszuführen, war mir leider aus Mangel an Material nicht möglich. Aus dem Gesagten geht aber hervor, dass das Hexahydrir des Collidins gegen Jodmethyl sich gerade so verhält, wie das Piperidin und Coniin. Die Einwirkung des Jodmethyls auf diese beiden Alkalöide sind seiner Zeit eingehend von Hofmann studirt worden.

Oxydation des Aldehydcollidins.

Es wurden Versuche angestellt, das Collidin mittelst Kaliumpermanganat zu oxydiren. Trotzdem die Untersuchungen noch nicht beendet sind, möchte ich die vorläufigen Resultate mittheilen. Kaliumpermanganat wirkt in der Siedehitze mit grosser Heftigkeit auf diese Base ein und der grösste Theil wird zu Kohlensäure verbrannt, doch gelang es mir, geringe Mengen einer Pyridincarbonsäure durch das Silbersalz abzuscheiden. Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, liess ich 2procentige Kaliumpermanganatlösung in der Kälte auf das Collidin einwirken; nach 48 Stunden war die Lösung nur noch schwach röthlich gefärbt, und kurzes Erwärmen im Wasserbade auf 60° genügte, um eine vollständige Entfärbung hervorzubringen.

Die Säure wurde wieder durch das Silbersalz abgeschieden und dieses mit Wasser, in dem es nur wenig löslich ist, tüchtig ausgewaschen,

trotzdem gelingt es nur schwierig, alles Kali zu entfernen. Aus diesem durch Einleiten von Schwefelwasserstoff freigemacht, scheidet sich die Säure beim Eindampfen in Prismen ab. In Wasser, selbst in kaltem, ist sie ungemein löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 194—196°.

Die Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung scheinen auf eine Methylmonocarbonsäure hinzudeuten.

| | Ber. für $C_5H_3(CH_3)CO_2HN$ | Gefunden |
|---|-------------------------------|------------|
| C | 61.31 | 61.13 pCt. |
| H | 5.10 | 4.83 » |
| N | 10.02 | 9.68 » |

Demnach müsste das Collidin als ein Aethylmethylpyridin aufgefasst werden.

Die weitere Untersuchung dieser Oxydationsprodukte möchte ich mir vorbehalten.

181. L. Haitinger und Ad. Lieben: Notiz über die stickstoffhaltigen Derivate der Chelidonsäure.

(Eingegangen am 23. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Wir haben in unseren vorhergehenden Mittheilungen¹⁾ ein Oxy-pyridin C_5H_5NO erwähnt, welches durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen aus Ammonchelidonsäure entsteht und dessen nahe Beziehung zum Pyridin wir durch Reduktion mit Zinkstaub, ferner durch den Nachweis festgestellt haben, dass das durch Substitution daraus hervorgehende Dibromoxy-pyridin mit dem von Hofmann aus Piperidin erhaltenen gleich zusammengesetzten Körper identisch ist. Ob in diesem Oxy-pyridin eine OH- oder eine NH-gruppe enthalten ist, konnte zweifelhaft sein. Wir haben der ersten Auffassung den Vorzug eingeräumt und dies durch die Bezeichnung »Oxy-pyridin« angedeutet, weil die Beziehung zum Pyridin dadurch verständlicher wird und weil sämtliche Reaktionen dieses Körpers damit im Einklang stehen. Nur ein Umstand schien von Anfang an gegen diese Auffassung zu sprechen, nämlich die Schwerflüchtigkeit des Oxy-pyridins, das erst oberhalb 220° im Vacuum destillirt, während von einem Hydroxyl-derivat des Pyridins ein minder hoher Siedepunkt zu erwarten wäre.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1259 u. XVII, 1507.