

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.

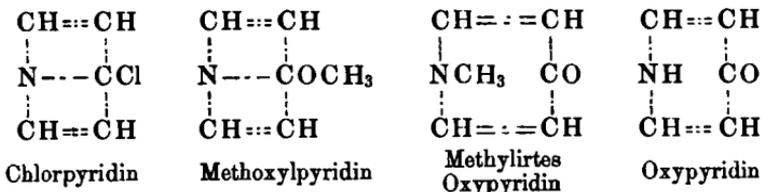
¹⁾ Diese Berichte XVI, 1259 u. XVII, 1507.

Die folgenden Versuche scheinen geeignet die schwierige Frage, ob das durch Alkoholradicale ersetzbare Wasserstoff im Oxypyridin an Sauerstoff oder an Stickstoff gebunden ist, zur Entscheidung zu bringen.

Wenn man Oxypyridin mit Chlorphosphor behandelt, so erhält man ein Monochlorpyridin C_5H_4ClN , das in Geruch und gesammtem Verhalten dem Pyridin so ähnlich ist, dass man an seiner dem Pyridin gleichartigen Constitution gar nicht zweifeln kann. Auch lässt sich dieses Chlorpyridin durch Behandlung mit Jodwasserstoff zunächst in Jodpyridin, dann in Pyridin selbst überführen. Damit ist eine neue und werthvolle Bestätigung für die schon früher von uns erkannten Beziehungen der stickstoffhaltigen Chelidonsäure-derivate zum Pyridin gegeben.

Für sich erhitzt, ja unter gewissen Umständen schon bei gewöhnlicher Temperatur, erleidet das Chlorpyridin eine Umwandlung, wodurch das Chlorhydrat einer neuen Base entsteht, über die wir später berichten werden.

Aus Chlorpyridin und Natriummethylat wird, indem Chlor durch OCH_3 ersetzt wird, ein Methoxypyridin erhalten, das mit dem früher von uns kurz beschriebenen methylirten Oxypyridin, welches aus Oxypyridin durch Jodmethyl oder aus Methylammonchelidonsäure durch Kohlensäureabspaltung gewonnen wird, isomer ist. Gerade diese Isomerie bietet ein erhebliches Interesse, indem sie einen Einblick in die Constitution der hier besprochenen Verbindungen gewährt. Das neue Methoxypyridin (aus Chlorpyridin) ist nämlich, seinen physikalischen wie chemischen Eigenschaften nach, unzweifelhaft ein Aether, während in dem isomeren Körper nunmehr mit Sicherheit das Methyl als an Stickstoff gebunden angenommen werden muss. Daraus folgt aber weiter bei der vollständigen Analogie, welche zwischen Oxypyridin und seinem früher beschriebenen methylirten Derivat (nicht in gleichem Maasse mit dem Methoxypyridin) besteht, dass im Oxypyridin das Wasserstoffatom, welches an Stelle des Methyls steht, nicht an Sauerstoff, sondern an Stickstoff gebunden ist, so dass die besprochenen Verbindungen mit Bezug auf die von uns angenommene Constitution der Chelidonsäure durch die folgenden Formeln auszudrücken sind:



Dabei erscheint uns die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass im Verlaufe mancher Reaktionen das Oxypyridin von der angegebenen

Constitution sich in das isomere wirkliche Oxypyridin (Hydroxypyridin) resp. dessen Derivate umsetze, und dass umgekehrt unter gewissen Umständen Hydroxypyridin sich bilden mag, das sich leicht in das obige Oxypyridin (die offenbar stabilere der beiden isomeren Formen) verwandelt.

Das Methoxypyridin lässt sich leicht, schon durch starkes Erhitzen, in die isomere Verbindung überführen, und giebt mit Jodwasserstoff neben Jodmethyl wieder dasselbe Oxypyridin, von dem ursprünglich ausgegangen wurde.

Die genauere Darlegung unserer einschlägigen wie auch einer Anzahl anderer Versuche, die bereits abgeschlossen sind, wird in einer demnächst in den Monatsheften für Chemie erscheinenden Abhandlung folgen, in der, auf Experimente gestützt, auch das Verhältniss von Chelidonsäure zur Komansäure erklärt werden wird.

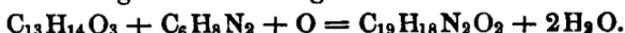
182. Ludwig Knorr und Albert Blank: Ueber die Einwirkung von Acetbenzoesäureester auf Phenylhydrazin.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In der Absicht, über die bei der Chinizinbildung verlaufende Reaction näheren Aufschluss zu gewinnen, haben wir die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Condensationsprodukte des Acetessigesters mit Aldehyden¹⁾ studirt und sind dabei zu folgendem bemerkenswerthen Resultate gelangt.

Acetbenzoesäureester und Phenylhydrazin reagiren schon in der Kälte im Sinne folgender Gleichung:



Das Produkt der Reaction ist isomer mit dem kürzlich von uns durch Einwirkung von Benzoylacetessigesters auf Phenylhydrazin gewonnenen Methylphenylpyrazolcarbonsäureester²⁾ und zeigt mit diesem in seinem ganzen chemischen und physikalischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit. Dasselbe erwies sich ebenfalls als ein Säureester. Durch Verseifung erhielten wir daraus eine Carbonsäure, welche bei höherer

¹⁾ Claisen und Matthews; Ann. Chem. Pharm. 218, 170.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 311.