

über die Ergebnisse der Natronschmelze, die allerdings wenig Aussicht auf Erfolg bieten dürfte. Dagegen habe ich durch trockne Destillation ein basisches Oel erhalten und einen in farblosen Krystallblättchen sublimirten Körper von diphenylartigem Geruch, wohl einen Kohlenwasserstoff, mit deren Untersuchung ich zur Zeit beschäftigt bin.

671. E. Dürkopf: Beiträge zur Kenntniss der Constitution des Aldehydcollidins.

[Aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 28. December.)

In meiner letzten Mittheilung¹⁾ sprach ich die Vermuthung aus, dass das Aldehydcollidin als ein Methyläthylpyridin aufzufassen sei. Ich hatte nämlich durch gemässigte Oxydation eine Säure erhalten, deren Zusammensetzung annähernd auf eine Methylpyridincarbonsäure stimmte. Der Schmelzpunkt lag bei 194—196°. Die Säure war aber noch nicht ganz rein, denn sie hinterliess beim Glühen auf dem Platinblech einen geringen anorganischen Rückstand. Da dieselbe nun in Wasser und Alkohol ganz ausserordentlich löslich ist, so kann sie durch Umkrystallisiren daraus nicht gereinigt werden; ich verfuhr deshalb folgendermaassen. Die Säure, welche in Wasser gelöst war, wurde mit essigsaurem Kupfer versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt; es scheidet sich alsdann das Kupfersalz als blaugrünes krystallinisches Pulver ab, das vor der Saugpumpe sorgfältig mit Wasser, in dem es unlöslich ist, ausgewaschen wurde. Eine Elementaranalyse ergab Zahlen, welche annähernd der Formel:

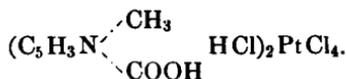
$$) 2[C_5H_3N(CH_3)CO_2]Cu \{ 2 + (CH_3CO_2)_2Cu$$
 entsprechen.

	Theorie	Versuch
C	45.00	44.54
H	3.52	3.96

Dasselbe wurde in Wasser suspendirt, und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; beim Eindampfen des Filtrats schied sich die Säure in fast weissen Krystallen ab, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 207° zeigten. Beim Verbrennen auf dem Platinblech hinter-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 929.

liessen auch sie noch einen geringen Rückstand. Da dieser nur aus Kali bestehen konnte, so wurde der Versuch gemacht, dieses als Kaliumplatinchlorid zu entfernen; es entstand in der That ein geringer Niederschlag, der abfiltrirt wurde. Aus dem Filtrat schied sich später das Platindoppelsalz der Säure in schönen gelben Nadeln ab, welche zu Warzen vereinigt waren. In Wasser ist es leicht löslich, dagegen nicht in Aether-Alkohol; es schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Die Analysen führten zu der Formel:



	Theorie	Versuch
C	24.66	24.65
H	2.32	2.66
Pt	28.67	28.86

Das Platindoppelsalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Filtrat, welches das salzsaure Salz der Säure enthalten musste, eingeeengt. Das Chlorhydrat der Methylpyridincarbonensäure krystallisirt in Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Dasselbe wurde mit Silberoxyd geschüttelt, um das Chlor zu entfernen; das gebildete Chlorsilber wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung scheidet sich die Säure in weissen Nadeln ab, die bei 110° getrocknet wieder den Schmelzpunkt 207° zeigten und der Elementaranalyse unterworfen wurden.

Ber. für	$\text{C}_5\text{H}_3\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{COOH} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$	Gefunden
C	61.31	61.19 pCt.
H	5.10	5.33 »

Das Golddoppelsalz krystallirt aus Wasser, in dem es mässig löslich ist, in langen, gelben Nadeln, es beginnt bei 198° zu sintern und schmilzt bei etwa 202°.

Das ganze Verhalten dieser Säure und ihrer Derivate zeigt grosse Uebereinstimmung mit einer Picolinmonocarbonensäure (Schmelzpunkt 209 bis 210°), welche Hoogewerff und van Dorp ¹⁾ durch Abspaltung einer Carboxylgruppe aus der Methylchinolinsäure erhalten haben. Identisch mit dieser Methylpyridincarbonensäure ist nach den Untersuchungen den beiden obigen Forscher, die Homoisonicotinsäure (Schmelzpunkt 211°), welche Oechsner de Coninck ²⁾ durch Oxydation von β -Collidin (aus Brucin) erhalten hat. Beide Säuren liefern bei weiterer Oxydation Cinchomeronsäure.

¹⁾ Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XIV, 645.

²⁾ Oechsner de Coninck, Bull. soc. chim. 42, 100.

Die Identität meiner Methylpyridincarbonsäure mit der Homoisonicotinsäure würde völlig bewiesen sein, wenn es mir gelang, diese ebenfalls in Cinchomeronsäure überzuführen.

Zu dem Zweck wurde die Säure der langsamen Oxydation durch Kaliumpermanganat unterworfen, und nachdem das Manganhydroxyd entfernt war, wurde das Kalisalz der neuen Säure in das schwer lösliche Silbersalz übergeführt. Dieses wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt; schon jetzt zeigte es sich, dass sich eine neue, schwer lösliche Säure gebildet hatte, denn weisse Krusten hatten sich am Rande des Glases abgesetzt. Das Schwefelsilber wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht und das Filtrat eingeeengt. Beim Erkalten schied sich ein grau weisses Pulver ab, das selbst in heissem Wasser nur wenig löslich ist. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure mit essigsaurem Kupfer versetzt. Beim Erwärmen schied sich ein blaues Kupfersalz ab, welches sich beim Erkalten wieder löste. Diese Eigenschaft, welche bekanntlich für das cinchomeronsaure Kupfer charakteristisch ist, verliert das Salz durch längeres Kochen, wodurch es permanent abgeschieden wird. Das Kupfersalz wurde in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; die so erhaltene Säure wurde aus salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisirt; sie löste sich in demselben unter heftigem Stossen. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in mikroskopisch kleinen Prismen wieder ab, so dass dieselbe alsdann ein rein weisses, sandiges Pulver darstellt, welches rasch erhitzt, bei 256—257° unter Zersetzung schmilzt, während nach Skraup der Schmelzpunkt der Cinchomeronsäure bei 259° liegt. Aus reinem Wasser erhielt ich die Säure in Körnern.

Die Analysen ergaben Zahlen, welche auf eine Dicarbonsäure hinweisen:

Ber. für $C_5H_3N \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	50.30	50.59	50.05	— pCt.
H	3.00	3.17	3.34	— »
N	8.39	—	—	8.52 »

Dieselbe Säure wurde auch durch gemässigte Oxydation mittelst Kaliumpermanganat aus dem Aldehydcollidin direct gewonnen, und die grösste Menge der für diese Untersuchung nöthigen Säure wurde auf diese Weise hergestellt; die Reindarstellung geschah auf dem oben angegebenen Wege.

Die Ausbeute ist recht gut, denn aus 10 g Collidin erhielt ich 6 g Dicarbonsäure, das ist etwa die Hälfte der theoretischen Ausbeute.

Wenn man nun die Eigenschaften dieser beiden Oxydationsproducte mit denen der Homoisonicotinsäure und der Cinchomeronsäure vergleicht, so findet man eine merkwürdige Uebereinstimmung,

die die Identität von je 2 dieser Säuren in höchstem Grade wahrscheinlich macht.

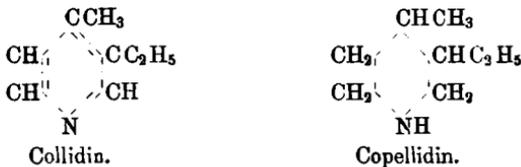
Wenn nun das Collidin in der ersten Oxydationsstufe Homoisonicotinsäure liefert, so folgt daraus, dass diese Pyridinbase als ein Methyläthylpyridin aufzufassen ist; wenn durch weitere Oxydation Cinchomeronsäure entsteht, so müssen die Alkylgruppen in β - γ -Stellung zu einander stehen.

Ob aber das Methyl in γ - oder in β -Stellung sich befindet, darüber giebt uns auch die zweite Oxydationsstufe, wahrscheinlich Cinchomeronsäure, keine directe Auskunft.

Trotzdem ist es möglich diese Frage durch folgende Ueberlegung zu entscheiden. Hoogewerff und van Dorp haben, wie oben erwähnt, die Cinchomeronsäure aus der Homoisonicotinsäure und diese aus der Methylchinolinsäure hergestellt, welch' letztere durch Oxydation von Lepidin entsteht. Da nun im Lepidin das Methyl in γ -Stellung sich befinden muss (sonst könnte daraus keine Cinchomeronsäure gewonnen werden), so kommen der Methylchinolinsäure und der Homoisonicotinsäure folgende Strukturformeln zu:



demnach kämen dem Collidin und seinem Reducionsproduct, dem Copellidin die folgenden Strukturformeln zu:



Es müsste alsdann das Aldehydcollidin identisch sein mit dem Collidin, welches Oechsner de Coninck aus dem Brucin gewonnen hat, wogegen allerdings noch der grosse Unterschied in den Siedepunkten spricht.

Die Fortsetzung dieser Untersuchung wird hoffentlich die noch bestehenden Differenzen aufklären.