

zweifellos betainartigem Charakter, ähnlich der aus Narcotin erhaltenen Apophyllensäure, welche nach v. Gerichten als γ -carboxylirtes Nicotinsäurebetain aufzufassen ist¹⁾. Mit den aus Nicotin- und Picolinsäure erhaltenen Körpern $C_7H_7NO_2 + H_2O$ ist selbstverständlich isomer das ächte Pyridinbetain²⁾ und möglicherweise das unter den Alkaloiden des Bockshornsamens entdeckte Trigonellin³⁾. Keines der hier besprochenen betainartigen Producte kann durch Säuren in ein Pseudoxyl übergeführt werden, einige werden durch Basen in eine Aminbase und eine stickstofffreie Säure gespalten. Aehnlich scheint auch das Trigonellin verändert zu werden. Die aus den Ammoniumverbindungen des Collidindicarbonsäureäthers, merkwürdiger Weise aber auch des Phenyllutidinmonocarbonsäureäthers entstehenden »Dehydride« verhalten sich nach früheren Untersuchungen durchaus anders und liefern bisweilen sogar Isomere der ersterwähnten Betaïne; sie sind gegen Alkalien beständig, werden aber durch Säuren in Essigsäure und ein methylirtes Pseudoxyl gespalten. Für diese Körper folgt somit aus den obigen Versuchen nur, dass sie nicht zur Gruppe der betainartigen Verbindungen gehören können.

Hrn. Dr. R. Michael, welcher mich bei Ausführung dieser Versuche wesentlich unterstützt hat, sage ich hierdurch meinen aufrichtigsten Dank.

Zürich, den 9. Januar 1886.

6. C. Engler und P. Riehm: Ueber die Einwirkung von Acetophenon auf Ammoniak.

(Eingegangen am 14. Januar.)

In dieser Zeitschrift⁴⁾ hat der eine von uns in Gemeinschaft mit H. Heine einen basischen Körper beschrieben, welcher bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetophenon bei Gegenwart wasserfreier Phosphorsäure erhalten war. In siedendes Acetophenon wurde trockenes Ammoniakgas eingeleitet unter allmählicher Zugabe von soviel wasserfreier Phosphorsäure, dass auf 1 Molekül Acetophenon etwas mehr als

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 85.

²⁾ Diese Berichte XV, 1251.

³⁾ Jahns, diese Berichte XVIII, 2518.

⁴⁾ Diese Berichte VI, 638.

1 Molekül Phosphorsäureanhydrid kam. Nach beendigter Einwirkung wurde die noch heisse Masse rasch abdestillirt und dabei ein anfänglich dickflüssiges, später erstarrendes Destillationsproduct erhalten, aus welchem mit starker Salzsäure in der Wärme das salzsaure Salz eines basischen Körpers ausgezogen werden konnte. Dieser basische Körper selbst konnte durch Eingiessen der salzsauren Lösung in einen Ueberschuss verdünnter Ammoniakflüssigkeit isolirt werden. Wir glaubten damals, diesem Körper die empirische Formel $C_{24}H_{19}N$ beilegen zu sollen, welche 89.72 pCt. Kohlenstoff, 5.92 pCt. Wasserstoff und 4.36 pCt. Stickstoff verlangt. Allerdings stimmten die Elementaranalysen der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz, welche den Schmelzpunkt 130° zeigte, nicht sehr genau mit dieser Formel überein, doch schienen die Eigenschaften der neuen Verbindung die damals aufgestellte Constitutionsformel zu bestätigen. Bei der Analyse wurden gefunden:

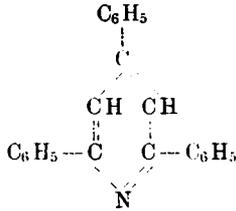
C	89.3	89.0	89.0	89.5	89.2	89.7	89.7	89.8	89.5 pCt.
H	5.8	5.9	5.9	5.7	5.7	5.7	5.8	5.9	5.9 »
N	4.2	3.9	4.3	—	—	—	—	—	»

In neuerer Zeit haben wir nun die Einwirkung von Aceton, sowie von Mesityloxyd auf Ammoniak und Acetamid zu untersuchen begonnen und haben speciell bei der Einwirkung von Mesityloxyd auf Acetamid einen basischen Körper erhalten, für den wir vorläufig, seiner Bildungsweise nach, ohne bis jetzt bestimmtere Gründe zu haben, die Constitution eines trimethylirten Pyridins annehmen. Wir glauben nun, dass obige aus Acetophenon und Ammoniak erhaltene Base ebenfalls ein Pyridinderivat ist und sich nach folgender Gleichung gebildet hat:



Da bei neuerdings angestellten Untersuchungen constatirt worden ist, dass bei der Bildung der Base nach obigem Verfahren auch uncondensirbare Gase auftreten, da ferner der Austritt von Sumpfgas aus Aceton und Acetophenon, wenn diese unter Condensation mit basischen Substanzen Pyridin-, bezw. Chinolinkörper liefern, von uns bei anderen Reactionen auch schon bemerkt worden ist, so glauben wir vorläufig annehmen zu müssen, dass die Bildung obigen Körpers nach dieser Reaction verläuft, um so mehr, als die damals ausgeführten Analysen die empirische Formel $C_{23}H_{17}N$, welche 89.2 pCt. Kohlenstoff, 5.2 pCt. Wasserstoff und 4.5 pCt. Stickstoff verlangt, recht gut zulassen, und auch die Eigenschaften, besonders die auffallende Beständigkeit dieser Verbindung auf ein solches Pyridinderivat hindeuten.

Dem aus Acetophenon und Ammoniak dargestellten Körper dürfte sonach die in der folgenden Formel ausgedrückte Constitution zukommen:



Die Constitution wäre insbesondere auch dadurch interessant, dass sie ein vollständiges Analogon bildet mit der Constitution des bei derselben Untersuchung gleichzeitig zum ersten Mal dargestellten Triphenylbenzols; denn ersetzt man in letzterem eine CH-Gruppe durch Stickstoff, so hat man die neue Pyridinbase.

Mit dem näheren Studium dieser, sowie verwandter Reactionen zur Bildung von Pyridinkörpern, wie z. B. Einwirkung von Aceton und Acetophenon auf Ammoniak, Acetamid und Benzamid, sind wir beschäftigt und möchten uns hierdurch dieses Gebiet für einige Zeit reserviren. Dieselben Pyridinkörper werden aller Wahrscheinlichkeit nach auch entstehen, wenn an Stelle reiner Ketone eine Mischung dieser mit Aldehyden oder deren Condensationsproducten auf Ammoniak zur Einwirkung kommt.

Karlsruhe, Chem.-techn. Laboratorium.

7. M. Conrad und M. Guthzeit: Einwirkung von Chlorlävulinsäureester auf Natriummalonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir dargethan, dass der Lävulinsäureester ebenso wie der Ester der Acetessigsäure und Malonsäure Chlorgas absorhirt und dabei unter Entwicklung von Salzsäure in Monochlorlävulinsäureester sich umwandelt. Diesem Ester kann durch Alkalien und Sodalösung, ja sogar mittelst Natriumacetat das Chlor leicht entzogen werden. Ein Molekül des Esters vermag, wie uns verschiedene Versuche überzeugten, genau zwei Moleküle Natronhydrat zu neutralisiren. Das hierbei entstehende chlorfreie Natriumsalz untersuchten wir nicht genauer, nachdem wir in Erfahrung

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2287.