

Mit Ausnahme des Schmelzpunktes des Platinsalzes, den Hese-kiel, wie Stoehr schon hervorhob, irrthümlich angab, indem er den Schmelzpunkt der Platino- statt der Platini-Verbindung bestimmte, kann ich daher Hesekiel's Angaben, namentlich bezüglich des Siedepunkts des β -Picolins bestätigen.

Die Constanz dieses Siedepunktes, sowie diejenige des Schmelzpunktes des Platinsalzes scheint die Reinheit des vorliegenden β -Picolins zu verbürgen. Immerhin hat auch Stoehr seine Base so genau untersucht und charakterisirt, dass schwer an eine Unreinheit derselben gedacht werden kann. Späteren Untersuchungen muss daher diese eigenthümliche Differenz aufzuklären, vorbehalten bleiben.

Kiel, November 1887.

48. E. Dürkopf und M. Schlaugk: Die Constitution des Aldehydcollidins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 17. Januar.)

In einer vorläufigen Notiz theilten wir ¹⁾ kürzlich mit, dass es gelungen sei, die durch Oxydation des Aldehydcollidins gewonnene Methylpyridincarbonsäure durch Destillation mit gelöschtem Kalk in α -Picolin und Kohlensäure zu spalten. Dass wirklich α -Picolin vorlag, konnten wir durch den Siedepunkt der Base sowie durch das specifische Gewicht derselben bestimmen; auch das Quecksilbersalz, welches die für α -Picolin charakteristischen Formen besitzt, zeigte den für diese Doppelverbindung verlangten Schmelzpunkt von 154°. Durch diese Resultate war festgestellt, dass sich die Methylgruppe in α -Stellung befand. Zur Feststellung der vollständigen Constitutionsformel des Aldehydcollidins war also nur noch die Stellung der Aethylgruppe zu ermitteln. —

In der bereits erwähnten vorläufigen Mittheilung war schon darauf aufmerksam gemacht, dass nach den Eigenschaften der früher schon beschriebenen Dicarbonsäure²⁾ jetzt nur die $\alpha\gamma$ - bzw. die $\alpha\beta'$ -Säure in Betracht kommen konnten.

Die Darstellung der Dicarbonsäure geschah nach der früher angegebenen Methode, sowohl aus dem Collidin direct, wie auch aus

¹⁾ Dürkopf und M. Schlaugk, diese Berichte XX, 1660.

²⁾ Dürkopf, diese Berichte XVIII, 3434.

dem durch Oxydation erhaltenen Zwischenproduct, der α -Methylpyridincarbonensäure. Zu bemerken ist, dass die Trennung des Kalisalzes der Dicarbonsäure von dem Kaliumsulfat, welches durch Neutralisation des Kaliumhydroxyds aus dem Kaliumpermanganat resultirt, nur in alkoholischer wässriger Lösung ausgeführt werden darf, da ersteres in starkem Alkohol ebenfalls nicht löslich ist.

Die Mittheilungen, welche der eine von uns seiner Zeit über das Verhalten und die Eigenschaften dieser Pyridindicarbonensäure gemacht hat, sind durch folgende Angaben zu berichtigen bezw. zu ergänzen. Der Schmelzpunkt liegt nicht bei 254—256°, sondern bei 236°; ausserdem enthält die Säure 1 Molekül Krystallwasser, wie die folgende Bestimmung zeigt:

Ber. für C_5H_3N	$\begin{matrix} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{matrix}$	+ H_2O	Gefunden
H_2O	9.73		10.7 pCt.

Auf Grund dieser Resultate sind wir zu der Annahme berechtigt, dass wir Isocinchomeronsäure in den Händen hatten, die von Weidel und Herzig¹⁾ folgendermassen beschrieben wird.

Die Isocinchomeronsäure bildet ein weisses, glanzloses Pulver, welches aus mikroskopischen, zu Drüsen verwachsenen Blättchen besteht; sie ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich und verliert bei 100° 1 bezw. 1½ Molekül Krystallwasser. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 236°. Wird eine Lösung der Säure, welche mit essigsaurem Kupfer versetzt ist, anhaltend im Sieden erhalten, so scheidet sich allmählich ein undeutlich krystallinischer, blauvioletter Niederschlag ab, der einmal gebildet, selbst in grossen Quantitäten Wasser unlöslich ist. Mit diesen Beobachtungen decken sich nach Berücksichtigung der bereits erwähnten Ergänzung und Berichtigung die früher gemachten Angaben vollständig.

Der letzte Zweifel, ob wirklich Isocinchomeronsäure vorlag, wurde beseitigt, wenn es uns gelang, unsere Dicarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in Nicotinsäure überzuführen. — Weidel und Herzig, denen dies bei der Isocinchomeronsäure gelungen war, haben die Abspaltung von Kohlensäure in der Weise ausgeführt, dass sie die Isocinchomeronsäure mit der 10fachen Menge Eisessig, dem einige Tropfen Essigsäureanhydrid zugesetzt waren, erhitzen. Dementsprechend verfahren auch wir; nach mehrstündigem Erhitzen auf 220 bis 230° hatte sich die Säure perlchnurartig am Boden der Röhre abgesetzt.

Nach dem Verdampfen der Essigsäure wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, indem derselbe sich durch Erwärmen fast vollständig löste. Nachdem der Alkohol abgedunstet war, wurde die Säure durch Kochen mit Wasser und Thierkohle entfärbt. Darauf

¹⁾ Weidel und Herzig, Monatshefte I, 1880, 5 und 7.

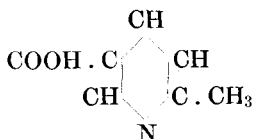
wurde filtrirt; aus der eingeengten Lösung krystallisirte die Säure in Warzen aus, welche nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 229—230° zeigten. Demnach besass die neue Säure denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften, die Weidel und Herzig¹⁾ für Nicotinsäure angeben.

Die Elementaranalyse bestätigte ausserdem die Ansicht, dass eine Säure von der Zusammensetzung C_5H_4NCOOH vorlag:

Ber. für C_5H_4NCOOH		Gefunden	
		I.	II.
C	58.53	57.93	57.95 pCt.
H	4.06	4.14	4.29 »

Damit ist der entscheidende Beweis gebracht, dass die Dicarbonsäure, welche wir durch Oxydation des Aldehydcollidins gewonnen haben, wirklich Isocinchomeronsäure ist. Da in der letztgenannten Säure die Carboxylgruppen in $\alpha\beta'$ -Stellung sich befinden, so müssen auch im Aldehydcollidin die Alkylgruppen diese Stellungen einnehmen. Nun steht aber, wie wir gezeigt haben, die Methylgruppe in α -Stellung, es bleibt demnach für die Aethylgruppe nur die β' -Stellung übrig; das Aldehydcollidin ist auf Grund dieser Thatsachen als α -Methyl- β' -Aethylpyridin aufzufassen.

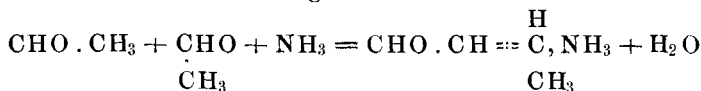
Hieran ist noch anzuschliessen, dass das erste Oxydationsproduct dieser Base, die α -Methylpyridincarbonsäure, dementsprechend als α -Methylnicotinsäure aufzufassen ist und derselben die folgende Structurformel zukommt:



Ogleich die Synthese dieses Collidins aus Aldehydammoniak und Aldehyd glatt verläuft, so lässt sich die Entstehung eines α -Methyl- β' -Aethylpyridins aus dem genannten Ausgangsmaterial nur schwierig erklären, da weder im Aldehyd noch im Aldehydammoniak eine Aethylgruppe vorhanden ist. Um trotzdem deren Entstehung zu veranschaulichen, muss man annehmen, dass zunächst zwei Moleküle Aldehyd unter Wasseraustritt sich zu Crotonaldehyd condensiren:

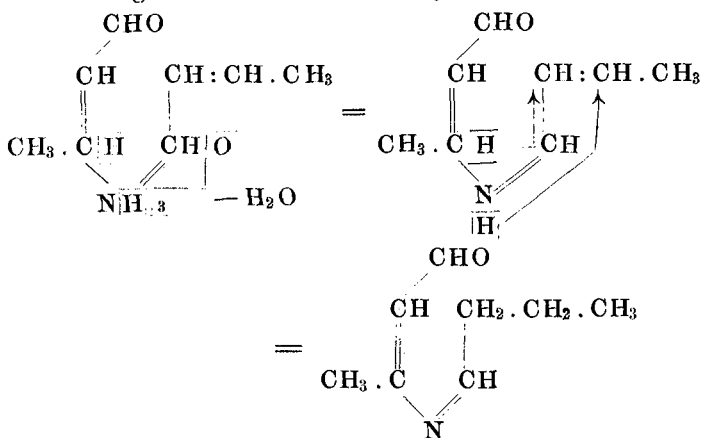


dass ferner ein Molekül Aldehyd und ein Molekül Aldehydammoniak unter Wasseraustritt in der folgenden Weise zusammentreten:

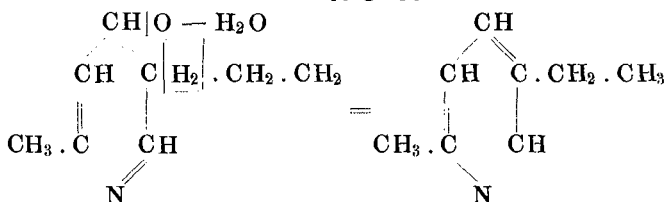


¹⁾ Weidel und Herzig, Monatshefte VI, 983.

Diese neugebildeten Moleküle treten jetzt in Reaction zu einander,



und zwar in der Weise, dass zunächst doppelte Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem Aldehydkohlenstoffatom unter Wasseraustritt stattfindet. Alsdann wandern der Imidwasserstoff und das Wasserstoffatom der einen CH-Gruppe an das Alkyl, wo sich alsdann die doppelte Bindung löst, während gleichzeitig die freigewordenen Valenzen sich gegenseitig sättigen. Nun erst tritt die Pyridinringbildung ein, indem das Sauerstoffatom der letzten Aldehydgruppe sich mit 2 Atomen Wasserstoff der Propylgruppe zu Wasser vereinigt:



Zum Schluss wollen wir noch über unsere Versuche berichten, welche in der Absicht angestellt wurden, aus dem bei der Condensation von Aldehydammoniak mit Aldehyd entstehenden Basengemisch α -Methyl- und β -Aethylpyridin zu isoliren. — Aus den niederen Fractionen konnten wir durch Destillation eine verhältnissmässig ganz beträchtliche Menge einer Base abscheiden, welche glatt zwischen 129 — 131° überging. Die ausgeführten Untersuchungen bestätigten die Vermuthung, dass reines α -Picolin vorlag. Das spec. Gewicht betrug 0.9641 , bezogen auf Wasser von $+4^\circ \text{C}$., während wir 0.9647 für reines α -Picolin (aus α -Methylnicotinsäure durch Destillation mit gelöschtem Kalk erhalten) gefunden haben¹⁾. Ein Theil

¹⁾ Dürkopf und Schlaugk, diese Berichte XX, 1660.

der Base wurde in das charakteristische Quecksilbersalz verwandelt, das nach zweimaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt 154° hatte. Eine Quecksilberbestimmung bestätigte die Zusammensetzung:

Berechnet		Gefunden
für C_6H_7NHCl , $2 Hg Cl_2$		
Hg	59.61	59.54 pCt.

Auch die Eigenschaften des Platinsalzes stimmten mit den für α -Picolin geforderten überein; der Schmelzpunkt war derselbe den Lange¹⁾ für dieses Salz angiebt, nämlich 178° . Dagegen war es uns nicht möglich, β -Aethylpyridin mit Sicherheit nachzuweisen; zwar gelang es uns, bei $160 - 165^{\circ}$ eine geringe Menge von Base abzuscheiden, die ins Platinsalz verwandelt wurde. Eine Platinbestimmung ergab, dass ein Doppelsalz von der Formel $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$ vorlag.

Berechnet		Gefunden
für $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$		
Pt	31.24	31.29 pCt.

Zu weiteren Versuchen reichte jedoch das Material nicht aus.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit werden augenscheinlicher wenn man sie mit den Basen in der Chinolinreihe vergleicht, die von Doebner und v. Miller, sowie von deren Schülern nach der bekannten Darstellungsmethode gewonnen wurden.

Doebner und v. Miller²⁾ erhielten das α -Methylchinolin, das Chinaldin, durch Einwirkung von Paraldehyd auf Anilin in Gegenwart von Salzsäure. Nach derselben Methode erhielt Kugler³⁾, als er anstatt des Paraldehyds Propionaldehyd anwandte, das α -Aethyl- β -Methylchinolin. Kahn⁴⁾, der den Paraldehyd durch den normalen Butylaldehyd ersetzte, gewann das α -Normalpropyl β -Aethylchinolin, und Spady⁵⁾, der vom Anilin und Isovalerialaldehyd ausging, erhielt dem entsprechend α -Isobutyl- β -Isopropylchinolin.

Aus dem Verlauf der Reaction bei Anwendung homologer Aldehyde geht hervor, dass die höhere Alkylgruppe stets die α -, die niedere dagegen die β -Stellung einnimmt.

Die Homologen des Pyridins, die nach einer, der Doebner und v. Miller'schen ähnlichen Reaction, nämlich durch Einwirkung von Aldehyd auf Aldehydammoniak gewonnen werden, lassen eine gewisse Analogie in Bezug auf die Stellung der Alkylgruppen zu den entsprechenden Chinolinbasen deutlich hervortreten.

¹⁾ Lange, Dissertation 31.

²⁾ Doebner und v. Miller, diese Berichte XVI, 165.

³⁾ Kugler, diese Berichte XVII, 1716.

⁴⁾ Kahn, diese Berichte XVIII, 3361.

⁵⁾ Spady, diese Berichte XVIII, 3373.

Baeyer ¹⁾ erhielt durch Erhitzen von Acroläinammoniak β -Methylpyridin. Acroläinammoniak ist bekanntlich eine Doppelverbindung von Acroläinammoniak mit Acroläin. Aldehydcollidin gewinnt man mit grosser Leichtigkeit durch Einwirkung von Aldehyd auf Aldehydammoniak. Bei dieser Reaction muss man annehmen, dass der Aldehyd durch Wasserabspaltung zunächst in Crotonaldehyd übergeht, der alsdann auf den Aldehydammoniak einwirkt. Nun ist aber, wie aus den vorstehenden Versuchen hervorgeht, das Aldehydcollidin als α -Methyl- β' -Aethylpyridin aufzufassen. Demnach tritt in der Pyridinreihe das umgekehrte Verhältniss ein; die höhere Alkylgruppe nimmt die α -, die niedere die β' -Stellung ein, wie dies die folgende Uebersicht veranschaulicht:

Pyridinreihe.	Chinolinreihe.
β -Methylpyridin.	α -Methylchinolin.
α -Methyl- β' -Aethylpyridin.	α -Aethyl- β -Methylchinolin.
	α -Normalpropyl- β -Aethylchinolin.
	α -Isobutyl- β -Isopropylchinolin.

Ob die nach der obigen Reaction noch darzustellenden höheren Homologen des Pyridins eine dem entsprechende Constitution zeigen werden, müssen spätere Versuche entscheiden.

49. L. Rügheimer und C. G. Schramm: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin und äthylmalonsaures *o*-Toluidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Wir haben über einen Theil unserer Arbeiten, veranlasst durch den Umstand, dass dieselben auf längere Zeit unterbrochen werden mussten, bereits früher kurz berichtet²⁾, ehe diese Untersuchungen noch vollständig zum Abschluss gediehen waren. Indem wir auf unsere damaligen Mittheilungen verweisen, gestatten wir uns heute, dieselben im Nachfolgenden zu ergänzen.

¹⁾ Baeyer, Annalen 155, 283.

²⁾ Diese Berichte XX, 1235.