

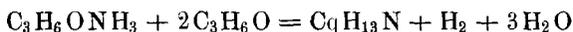
101. E. Dürkopf und H. Göttisch: Ueber Pyridinderivate aus Propionaldehydammoniak und Propionaldehyd.

(Eingegangen am 8. März.)

Die glatte Synthese des Aldehydcollidins¹⁾ (aus Acetaldehydammoniak und Paraldehyd), sowie eines Parvolins²⁾ (aus Propionaldehyd und Paraldehyd) veranlasste uns, die Einwirkung von Propionaldehyd auf Propionaldehydammoniak näher zu untersuchen, obgleich es von vornherein feststand, dass die zu erwartende Base mit dem von Waage³⁾ zuerst durch Erhitzen von Propionaldehydammoniak dargestellten und von Hoppe⁴⁾ näher untersuchten Parvolin identisch sein würde.

Durch eine ernente Untersuchung der Oxydationsproducte sollte aber die Stellung der Alkylgruppen, welche nach Waage die $\alpha\gamma$, nach Hoppe die $\alpha\beta'$ -Stellung einnehmen, endgültig entschieden werden.

Die Componenten wurden in dem sich aus der Gleichung



ergebenden Mengenverhältniss (Propionaldehydammoniak 4 g Propionaldehyd 6.5 g) in Einschmelzröhren 6 Stunden auf 205—210° erhitzt; die Röhren zeigen beim Oeffnen keinen oder in seltenen Fällen nur wenig Druck. Das Reactionsproduct, welches eine rothbraune Masse bildet und als eine deutlich abgegrenzte Oelschicht auf dem gleichzeitig abgespaltenen Wasser schwimmt, wird zur Entfernung der nicht-basischen Bestandtheile (Kohlenwasserstoffe etc.) in salzsaurer Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, das Chlorhydrat durch Natronlauge zerlegt und die in Freiheit gesetzte Base mit Wasserdampf, mit dem sie schwer flüchtig ist, übergetrieben; dieses Reinigungsverfahren wurde nochmals wiederholt. Aus 44 Röhren erhielten wir 130 g trockne Rohbase, das ist etwa 40 pCt. der theoretischen Ausbeute. Das Rohproduct war, wie der Geruch lehrte, ein Gemenge von Pyridin- und Piperidinbasen, die sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Kaliumnitrit in salzsaurer Lösung trennen liessen.

Die tertiären Basen wurden durch etwa 20malige fractionirte Destillation in die beiden Hauptfractionen 197—199° und 219—221° zerlegt.

Fraction 197—199°.

Die durch das Quecksilberdoppelsalz gereinigte Base ist ein farblooses, licht- und luftbeständiges Oel, welches unter einem Druck von

¹⁾ Dürkopf, diese Berichte XX, 444.

²⁾ Dürkopf und Schlaugk, diese Berichte XXI, 832.

³⁾ Waage, Monatshefte IV, 708.

⁴⁾ Hoppe, Monatshefte IX, 634.

763.5 mm bei 198—199 (corr.) (Waage 198—200^o corr.) siedet; dieselbe besitzt im Wesentlichen die von Waage angegebenen Eigenschaften; sie hat einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch und riecht nicht, wie Waage und Hoppe angeben, intensiv aromatisch, kontinuierlich. (Waage und Hoppe's Base war sicher noch durch secundäre Basen verunreinigt.)

Eine krystallographische Untersuchung des Platinsalzes ergab, dass dasselbe die von Köchlin (siehe Waage) angegebene Flächenbildung und die gleichen Winkel zeigt und somit an der Identität der beiden Basen nicht zu zweifeln ist.

Die Elementaranalysen sowie eine Stickstoffbestimmung lieferten die einem Parvolin entsprechenden Zahlen.

| Ber. für C ₉ H ₁₃ N | | Gefunden | |
|---|-------|----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 80.00 | 79.61 | — pCt. |
| H | 9.63 | 10.01 | — » |
| N | 10.37 | — | 10.57 » |

Das Platindoppelsalz bildet bis zu 3 mm grosse, monokline Krystalle, welche bei 189^o schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Das Golddoppelsalz, C₉H₁₃NHCl, AuCl₃, von Waage als in zerfliesslichen Nadeln krystallisirend, von Hoppe als ein Oel beschrieben, fällt als bald erstarrendes Oel; aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, bildet es citronengelbe, stark glänzende Flitter vom Schmelzpunkt 81—82^o, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und an der Luft keineswegs zerfliessen.

0.2610 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.1078 g Gold.

| Ber. für C ₉ H ₁₃ NHClAuCl ₃ | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| Au | 41.35 | 41.31 pCt. |

Das Quecksilberdoppelsalz, C₉H₁₃NHCl, 3HgCl₂, fällt entgegen den Angaben Hoppe's, der es nur ölig erhielt, sofort als krystallinischer Niederschlag; aus schwach salzsäurehaltigem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, scheidet es sich in langen, spießigen Nadeln vom Schmelzpunkt 117—119 ab.

Die Quecksilber- und Chlorbestimmung lieferten folgende Werthe:

0.5173 g gaben 0.3652 g Schwefelquecksilber.

0.5874 g gaben 0.5861 g Chlorsilber.

| Ber. für C ₉ H ₁₃ NHCl 3HgCl ₂ | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| Hg | 60.97 | 60.70 pCt. |
| Cl | 25.17 | 24.69 » |

Oxydation.

Da nach den Angaben von Waage und Hoppe dieses Parvolin als ein zweifach substituirtes Pyridin aufgefasst werden musste, so versuchten wir durch gemässigte Oxydation einer Alkylgruppe eine alkylirte (Methyl- bzw. Aethyl-) Pyridinmonocarbonsäure zu erhalten. Das Kaliumpermanganat wurde in 2procentiger Lösung angewendet, und die Base bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Die Reaction, welche sofort beginnt und in zwei Tagen beendigt ist, wird von einem unangenehm brennenden Geruch begleitet, der mit fortschreitender Oxydation mehr und mehr verschwindet.

Nachdem das Manganhydroxyd entfernt war, wurde das Kaliumsalz der entstandenen Säure in das schwer lösliche Silbersalz übergeführt und dieses nach gehörigem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Verdunsten des Filtrats schied sich eine geringe Menge einer schwer löslichen Säure ab, von der abfiltrirt wurde; beim Eindampfen zur Trockne blieb die erwartete Säure als weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse zurück. Die noch kalihaltige Säure wurde in das schwer lösliche blaugraue Kupfersalz verwandelt und letzteres lange und wiederholt mit Wasser ausgekocht und gewaschen. Da aber die aus diesem Salze abgeschiedene Säure beim Verbrennen auf dem Platinblech noch einen anorganischen Rückstand hinterliess, so wurde dieselbe noch 8—10 Mal in das Silber- bzw. Kupfersalz übergeführt, ohne dass es uns gelungen wäre, eine absolut kalifreie Säure zu erhalten; der Schmelzpunkt liegt bei 150—151°.

Um jedoch die Zusammensetzung der neuen Säure ermitteln zu können, wurde das Platindoppelsalz hergestellt. Dasselbe scheidet sich aus absolutem Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in feinen Nadeln ab, welche sich bei 260° allmählig zersetzen und in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind.

Die Analysen ergaben Werthe, welche auf ein mit 1 Molekül Alkohol krystallisirendes Platinsalz einer Dimethyl- bzw. Aethylpyridinmonocarbonsäure deuten.

- I. 0.2684 g Substanz gaben 0.2812 g Kohlensäure, die Wasserbestimmung ging verloren.
 II. 0.1352 g Substanz gaben 0.1437 g Kohlensäure und 0.0448 g Wasser.
 III. 0.2071 g Substanz hinterliessen 0.0531 g Platin.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|--|-----------|----------|-------|---------|
| für $(C_8H_9NO_2, HCl)_2 \cdot PtCl_4 + C_2H_6O$ | | I. | II. | III. |
| C | 28.54 | 28.58 | 28.98 | — pCt. |
| H | 3.44 | — | 3.68 | — » |
| Pt | 25.63 | — | — | 25.64 » |

0.4621 g Platinsalz verloren bei 122° 0.0303 g an Gewicht.

| | |
|---|------------|
| Ber. für $(C_8H_9NO_2HCl)_2PtCl_4 + C_2H_6O$ für 1 Molekül C_2H_6O | Gefunden |
| 6.8 | 6.55 pCt. |
| 0.2170 g des alkoholfreien Salzes hinterliessen 0.0593 g Platin. | |
| Ber. für $(C_8H_9NO_2HCl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
| Pt 27.28 | 27.30 pCt. |

Um eine vollständige Oxydation der Seitenketten zu erzielen, wurde die Base mit der entsprechenden Menge Kaliumpermanganat in 2 procentiger Lösung versetzt. Das in Alkohol nicht lösliche Kaliumsalz der Säure wurde in das schwerlösliche Silbersalz übergeführt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Säure wurde zur weiteren Reinigung in das schwerlösliche Kupfersalz verwandelt, welches sich beim Erwärmen als himmelblauer krystallinischer Niederschlag abscheidet. Die aus dem Kupfersalze in der bekannten Weise abgetrennte Säure (noch nicht umkrystallisirt) ist der Isocinchomeronsäure ausserordentlich ähnlich und wie diese in kaltem wie heissem Wasser schwer löslich; sie scheidet sich aus heissem Wasser als weisses, zartes, glänzendes Pulver ab, welches bei langsamem Erhitzen bei 223^0 , bei rascherem Erhitzen zwischen $223-239^0$ schmilzt. Die Säure enthält kein Krystallwasser.

Die Elementaranalysen ergaben Zahlen, welche auf eine Methylpyridindicarbonsäure, aber nicht auf eine Pyridindicarbonsäure stimmten.

- I. 0.1403 g Substanz gaben 0.2698 g Kohlensäure und 0.0546 g Wasser.
 II. 0.1421 g Substanz lieferten 0.2740 g Kohlensäure und 0.0552 g Wasser.

| | | |
|-----------------------------------|----------|------------|
| Ber. für $C_5H_2(CH_3)N(CO_2H)_2$ | Gefunden | |
| | I. | II. |
| C 53.03 | 52.41 | 52.59 pCt. |
| H 3.89 | 4.32 | 4.31 » |

Dieselbe Säure entsteht in geringer Menge bei der Darstellung der vorher beschriebenen Säure, $C_8H_9NO_2$, welche dementsprechend als eine Dimethylpyridinmonocarbonsäure aufzufassen ist.

Das vorliegende Parvolin muss daher als ein Dimethyläthylpyridin aufgefasst werden.

Die Angaben von Waage und Hoppe, welche bei der Oxydation desselben Parvolins Lutidinsäure resp. Isocinchomeronsäure erhalten zu haben glaubten, bestätigen sich also nicht.

Nach allen ihren Eigenschaften ist die Säure identisch mit der von Dürkopf und Schlaugk durch Oxydation ihres Parvolins erhaltenen Methylpyridindicarbonsäure; darnach müssten die Seitenketten des sogenannten Waage'schen Parvolins ebenfalls in $\alpha\beta\beta'$ -Stellung stehen. Der sichere Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch die vollständige Oxydation des Parvolins zur Tricarbonsäure erbracht.

Es empfiehlt sich in diesem Falle, die Oxydation in der Wärme vorzunehmen; die entstandene Säure wurde durch das Kupfersalz abgetrennt, welches schon in der Kälte als blaugrüner, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag fällt. Dasselbe wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die freie Säure zur weiteren Reinigung nach der Vorschrift von J. Weber in das saure Silbersalz übergeführt. Dasselbe krystallisiert in grossen, rosettenförmig vereinigten Blättern.

0.2024 g Substanz hinterliessen 0.0986 g Silber.

| | |
|---|------------|
| Ber. für $C_5H_2N(CO_2H)(CO_2Ag)_2 + 1\frac{1}{2}H_2$ | Gefunden |
| Ag 48.86 | 48.71 pCt. |

Die aus dem Silbersalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildet harte, kugelige Aggregate, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig schwer löslich sind und bei 318° schmelzen; reine Carbo-dinicotinsäure, für deren Uebersendung uns Hr. J. Weber zu Dank verpflichtete, zeigte unter denselben Bedingungen den gleichen Schmelzpunkt.

0.1526 g Substanz gaben 0.2188 g Kohlensäure und 0.0534 g Wasser.

| | |
|-------------------------------------|------------|
| Ber. für $C_5H_2N(CO_2H)_3 + 2H_2O$ | Gefunden |
| C 38.87 | 39.10 pCt. |
| H 3.65 | 3.88 » |

Das sogenannte Waage'sche Parvolin stimmt, wie die erneute Untersuchung zeigt, in seinen Oxydationsproducten sowie in fast allen seinen sonstigen Eigenschaften mit einer Base überein, welche Dürkopff und Schlaugk vor einiger Zeit beschrieben haben. Dieselben erhielten durch Condensation von Propionaldehydammoniak und Paraldehyd ein bei 188° siedendes Parvolin, welches sich durch seine Salze und durch seine Oxydationsproducte so wesentlich von der Waage'schen Base unterschied, dass eine Identität der beiden Parvoline nicht anzunehmen war. Gegen eine solche Annahme spricht scheinbar der damals von uns beobachtete niedrigere Siedepunkt (188°) sowie das abweichende, kristallographische Verhalten des Platindoppelsalzes. Was den Siedepunkt der Base anbelangt, so kann derselbe entweder durch irgend welche Beimengungen (Wasser u. s. w.) heruntergedrückt oder je nach der Darstellungsweise der Base (vergl. β -Picolin) verschieden sein. Das Platindoppelsalz besitzt, wie wir uns neuerdings überzeugen konnten, die von Köchlin angegebenen Flächen und Winkel; leider waren die damals von Schlaugk gemessenen Krystalle nicht mehr vorhanden, so dass für die wiederholte Messung erst andere Krystalle aus dem noch vorhandenen Material gezogen werden mussten; ein Dimorphismus der Krystalle ist demnach nicht ausgeschlossen.

Ein weiterer Beweis für die Identität der beiden Basen folgt aus dem Vergleich ihrer Reductionsproducte. Das aus Propionaldehydammoniak und Paraldehyd erhaltene Parvolin wurde nach der be-

kannten Ladenburg'schen Methode durch Natrium in absolut alkoholischer Lösung reducirt.

Das bei 175—177° siedende Parpevolin gleicht in allen seinen Eigenschaften der später zu beschreibenden Hydrobase.

| Ber. für $C_9H_{19}N$ | | Gefunden | |
|-----------------------|-------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 76.60 | 76.54 | 76.64 pCt. |
| H | 13.47 | — | 13.69 » |

Das specifische Gewicht beträgt

| | |
|--------|----------|
| bei 0° | = 0.8628 |
| » 10° | = 0.8542 |
| » 20° | = 0.8474 |

bezogen auf Wasser von + 4° C.

Eine mit 0.0835 g Substanz nach Victor Meyer ausgeführte Dampfdichtebestimmung lieferte 15.1 cm Luft, gemessen bei 22.5° und 755.4 mm Druck; hieraus berechnet sich die Dampfdichte zu 4.78, während die Theorie 4.89 verlangt.

Das Jodcadmiumsalz, $(C_9H_{19}NHJ)_2CdJ_2$, besitzt die gleichen Eigenschaften wie die entsprechende Verbindung des später zu beschreibenden Parpevolins und schmilzt immer zwischen 120—135°.

| Ber. für $(C_9H_{19}NHJ)_2CdJ_2$ | | Gefunden |
|----------------------------------|-------|------------|
| C | 23.88 | 23.85 pCt. |
| H | 4.33 | 4.34 » |

Die übrigen Salze zeigen dasselbe Verhalten.

Die Constitution des genannten Parpevolins lässt sich erst endgültig bestimmen, wenn die Stellung der beiden Methylgruppen bekannt ist. Zu dem Zweck haben wir die Dimethylpyridincarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in ein Lutidin übergeführt, dessen Oxydationsproduct (es kommen in Betracht Chinolinsäure ($\alpha\beta$), Isocinchomeronsäure ($\alpha\beta'$), Dinicotinsäure ($\beta\beta'$)) uns über die Stellung der beiden Methylgruppen Aufschluss geben muss, und über das wir in kürzester Zeit weiter berichten werden.

Die secundäre Base, welche, wie bereits erwähnt, mittelst der Nitroverbindung aus dem Rohproduct abgeschieden wurde, ist eine leicht bewegliche, wasserhelle, bei 176—177° siedende Flüssigkeit von äusserst penetrantem, modrigem, an faules Heu erinnerndem Geruch.

Das Jodcadmiumsalz, $(C_9H_{19}NHJ)_2CdJ_2$, fällt auf Zusatz von Jodcadmium-Jodcalium zu einer Lösung des Chlorhydrats als sehr schnell erstarrendes Oel, welches sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt; weisse schwerlösliche Nadeln, welche nicht scharf zwischen 120—130° schmelzen.

Das Chlor- und Jodhydrat sind zerfliesslich; Platin-, Goldchlorid, Pikrinsäure geben in verdünnter Lösung keine, in concentrirter ölige Fällungen. Um den Nachweis zu führen, dass sich dieses Parpevolin nur durch ein Plus von 6 Wasserstoffatomen von dem erwähnten Parvolin unterscheidet, wurde diese Base nach dem bekannten Verfahren des Hrn. Geheimraths Prof. Dr. Ladenburg mittelst Natrium in absolut alkoholischer Lösung reducirt. Die Hydrobase siedet ebenfalls bei 176—177° und besitzt auch sonst dieselben Eigenschaften; sie ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich; sie reagirt selbst in grosser Verdünnung noch stark alkalisch und erzeugt mit Salzsäure weisse Nebel.

I. 0.1267 g Substanz gaben 0.3560 g Kohlensäure und 0.1551 g Wasser.

II. 0.2269 g Substanz lieferten 20.5 ccm Stickstoff, gemessen bei 23° und 762.5 mm Druck.

| | Ber. für $C_9H_{19}N$ | Gefunden | | pCt. |
|---|-----------------------|----------|-------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 76.60 | 76.64 | — | » |
| H | 13.47 | 13.61 | — | » |
| N | 9.93 | — | 10.24 | » |

Das specifische Gewicht beträgt:

| | |
|--------|----------|
| bei 0° | = 0.8635 |
| » 10° | = 0.8540 |
| » 20° | = 0.8474 |

bezogen auf Wasser von + 4° C.

Das Molecularvolumen des Parvolins beträgt 143.3, das der entsprechenden Piperidinbase 162.1; die Differenz für $3H_2$ ist = 19.8 für $H_2 = 6.6$, ein Werth, der mit der Horstmann'schen Hypothese annähernd übereinstimmt.

Eine nach Victor Meyer im Naphtalindampf ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab folgende Resultate:

0.0385 g Substanz lieferten ein Luftvolumen von 6.4 ccm, gemessen bei 11° und 755.7 mm Druck.

Aus diesen Daten berechnet sich die Dampfdichte zu 4.85, während die Theorie 4.89 verlangt.

Das Jodcadmiumsalz $(C_9H_{19}NHJ)_2CdJ_2$ zeigt das schon beschriebene Verhalten.

0.2042 g Substanz lieferten 0.1740 g Kohlensäure und 0.0841 g Wasser.

| | Ber. für $C_9H_{19}NHJ_2CdJ_2$ | Gefunden |
|---|--------------------------------|------------|
| C | 23.88 | 23.30 pCt. |
| H | 4.33 | 4.57 » |

Die übrigen Salze zeigen dieselbe Uebereinstimmung.

Die weitere Untersuchung hat demnach gelehrt, dass die Condensation zwischen Propionaldehydammoniak und Propionaldehyd analog der Entstehung des symm. Trimethylpyridins aus Acetaldehydammoniak und Aceton im Sinne der folgenden Gleichung:

$$3\text{C}_3\text{H}_5\text{ONH}_3 + 6\text{C}_3\text{H}_5\text{O} = \text{C}_9\text{H}_{13}\text{N} + 2\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N} + 9\text{H}_2\text{O}$$

verläuft.

Fraction 219 — 221°.

Dieselbe wurde zur vollständigen Reinigung in das Platindoppelsalz verwandelt und dieses nach wiederholtem Umkrystallisiren durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die neue Base ist ein farbloses, licht- und luftbeständiges Oel, welches glatt bei 216—217° (uncorr.) übergeht und einen schwachen an Nicotin erinnernden Geruch besitzt, sie ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Die Analysen ergaben, dass die Base ebenfalls die Zusammensetzung eines Parvolins besitzt.

- I. 0.1407 g Substanz gaben 0.4110 g Kohlensäure und 0.1316 g Wasser.
 II. 0.1130 g Substanz gaben 0.3306 g Kohlensäure und 0.1012 g Wasser.
 III. 0.1888 g Substanz gaben 16.7 ccm Stickstoff, gemessen bei 12° und 770 mm Druck.

| | Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$ | Gefunden | | |
|---|--|----------|-------|---------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 80.00 | 79.66 | 79.78 | — pCt. |
| H | 9.63 | 10.39 | 9.95 | — » |
| N | 10.37 | — | — | 10.57 » |

Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$, bildet gelblich rothe Nadeln oder Säulen, welche in Wasser schwer löslich und bei 270° noch nicht geschmolzen sind.

- I. 0.2316 g Substanz gaben 0.2719 g Kohlensäure und 0.0926 g Wasser.
 II. 0.1588 g Substanz hinterliessen 0.0450 g Platin.

| | Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NHCl}_2\text{PtCl}_4$ | Gefunden | |
|----|--|----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 31.83 | 32.01 | — pCt. |
| H | 4.13 | 4.44 | — » |
| Pt | 28.63 | — | 28.57 » |

Das Goldsalz $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NHCl}, \text{AuCl}_3$, krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in feinen, citronengelben bei 138—140° schmelzenden Nadeln.

- I. 0.2271 g Substanz gaben 0.1874 g Kohlensäure und 0.0627 g Wasser.
 II. 0.1500 g Substanz hinterliessen 0.0620 g Gold.

| | Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NHCl}, \text{AuCl}_3$ | Gefunden | |
|----|--|----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 22.78 | 22.51 | — pCt. |
| H | 2.95 | 3.06 | — » |
| Au | 41.35 | — | 41.33 » |

Das Quecksilbersalz, $C_9H_{13}NHCl, HgCl_2$, scheidet sich aus salzsäurehaltigem Wasser in langen, glänzenden Flittern, aus stark saurer Lösung in gut ausgebildeten anscheinend monoklinen Krystallen ab, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei $158-159^\circ$ schmelzen.

I. 0.2206 g Substanz gaben 0.2138 g Chlorsilber = 0.0529 g Chlor.

II. 0.3087 g Substanz gaben 0.1598 g Schwefelquecksilber = 0.1378 g Quecksilber.

| Ber. für $C_9H_{13}NHCl, HgCl_2$ | | Gefunden | |
|----------------------------------|-------|----------|---------|
| | | I. | II. |
| Cl | 24.06 | 23.98 | — pCt. |
| Hg | 45.19 | — | 44.63 » |

Die Oxydationsversuche haben bislang keinen sicheren Aufschluss über die Constitution dieses Parvolins gegeben; die Analysen der Säure deuten auf eine Dimethylpyridindicarbonsäure.

I. 0.1353 Substanz g gaben 0.2684 g Kohlensäure und 0.0586 g Wasser.

II. 0.1145 Substanz g gaben 0.2284 g Kohlensäure und 0.0489 g Wasser.

| Ber. für $C_8H(CH_3)_2N(COOH)_2$ | | Gefunden | |
|----------------------------------|-------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 55.38 | 54.10 | 54.41 pCt. |
| H | 4.61 | 4.81 | 4.75 » |

Kiel, im März 1890.

102. Hugo Eckenroth und J. Rückel: Zur Kenntniss des kohlen-sauren Diphenylesters.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Dr. Eckenroth in Ludwigshafen a/Rh.]

(Eingegangen am 5. März.)

Einleitung.

Die ersten Angaben über die Darstellung des kohlen-sauren Diphenylesters sind in diesen Berichten II, S. 632 von Th. Kempf zu finden. Dieser Forscher erhielt durch Erhitzen von 3 Theilen Phenol und 2 Theilen flüssigem Phosgen auf $140-150^\circ C.$ und nachheriges Behandeln des Röhreninhaltes mit verdünnter Natronlauge eine feste Substanz, welche aus heissem Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirte und nach der Formel $C_{13}H_{10}O_3$ zusammengesetzt ist.