aus heissem Benzin glatt bei 110° schmelzende weisse Krystalle bildete, die die Zusammensetzung der Aethoxyakrylsäure zeigten.

0.2135 g der Säure gaben 0.4042 g Kohlensäure und 0.1357 g Wasser.

	Berechnet	für $C_5H_8O_3$	Gefund	$\mathbf{e}\mathbf{n}$
C_5	60	51.72	51.53 p	Ct.
H_8	8	6.90	7.06	>>
O_3	48	41.38	_	*
	116	100.00		

Zu dem die Frage behandelnden Theile der oben erwähnten Dissertation, welche Bromakrylsäure durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf α-Dibrompropionsäure wie auch auf das entsprechende α-β-Substitut entsteht, möge mir schliesslich noch die Bemerkung gestattet sein, dass ich diese Frage durch meine in Gemeinschaft mit H. Beckurts ausgeführten Arbeiten für die entsprechenden Chlorsubstitute bereits im Jahre 1885 völlig klar gestellt und auch in der bezüglichen Abhandlung 1) im Lichte der ermittelten Thatsachen die in der Literatur verzeichneten Angaben über Monobromakrylsäuren kritisch besprochen habe. Aus dem Umstande, dass auf dieses Alles in jener Dissertation nicht Bezug genommen wird, darf ich wohl schliessen, dass dasselbe dem Verfasser derselben entgangen ist.

171. E. Dürkopf und H. Göttsch: Ueber Pyridinderivate aus Propionaldehyd und Propionaldehydammoniak.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.] (Eingegangen am 24. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem wir unsere Untersuchung über Pyridinderivate aus Propionaldehydammoniak und Propionaldehyd zu Ende geführt haben, erlauben wir uns, der Gesellschaft im Anschluss an die in Heft 5 pag. 685 veröffentlichte Abhandlung folgende Mittheilungen zu machen:

Das sog. Waage'sche Parvolin musste auf Grund seines Oxydationsproductes, Carbodinicotinsäure, als ein Dimethyläthylpyridin aufgefasst werden, dessen Alkylgruppen in α, β β' -Stellung stehen. Da sich das gegenseitige Stellungsverhältniss der Alkylgruppen nur aus dem der Methylgruppen zu einander bestimmen lässt, so blieb uns

¹) Diese Berichte XVIII, 239. Zur Kenntniss der Monohalogensubstitute der Akrylsäure.

nichts anderes übrig, als die schon früher beschriebene Dimethylpyridincarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in ein Lutidin überzuführen und die aus dieser Base durch Oxydation erhaltene Säure mit einer der in Betracht kommenden Pyridindicarbonsäuren $(\alpha\beta, \alpha\beta', \beta\beta')$ zu identificiren.

Zu dem Zweck wurde die Dimethylpyridincarbonsäure mit dem 3-4 fachen Gewicht an gelöschtem Kalk gemischt und in kurzen Verbrennungsröhren der trockenen Destillation im feuchten Stickstoffstrom unterworfen. Die weitere Untersuchung (siehe die folgende Abhandlung) der so erhaltenen Base lehrte, dass ein $\beta\beta'$ -Dimethylpyridin vorlag.

Da in diesem Parvolin die Alkylgruppen die $\alpha\beta\beta'$ -Stellung einnehmen müssen, sonst könnte eben bei der Oxydation keine Carbodinicotinsäure entstehen, die Methylgruppen aber, wie nachgewiesen, in $\beta\beta'$ -Stellung stehen, so bleibt für die Aethylgruppe nur die α -Stellung übrig.

Dem Parvolin bezw. den entsprechenden Carbonsäuren kommen daher folgende Constitutionsformeln zu.

Dem Parvolin:

Der Dimethylpyridincarbonsäure:

Der Methylpyridindicarbonsäure:

Diese Säure spaltet beim Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid auf $225\,^{\circ}$ Kohlensäure ab und geht in β -Methylnicotinsäure über.

0.1238 g Substanz gab 0.2798 g Kohlensäure und 0.0609 g Wasser.

Ber. für	$C_5 H_3 (CH_3) N CO_2 H$	Gefunden
\mathbf{C}	61.32	61.55 pCt.
\mathbf{H}	5.11	5.47 »

Die β-Methylnicotinsäure bildet eine bei 214-216° schmelzende, schneeweisse Masse, welche in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Die wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol nicht gefärbt.

Durch Oxydation des bei 216—217° siedenden Parvolins erhielten wir, wie schon mitgetheilt, eine Säure, deren Analysen annähernd auf eine Dimethylpyridindicarbonsäure stimmten. Um jedoch genauere Daten zu erhalten, führten wir die Oxydation von neuem aus. Das Kalisalz der Säure wurde in das schwerlösliche Silbersalz (voluminöser, gelblicher Niederschlag) verwandelt, welches nach öfterem Decantiren durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Beim Eindampfen des Filtrats schied sich die Säure in gelblichen, schwerlöslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 258° ab.

Die Analyse stimmte auf eine Dimethylpyridindicarbonsäure.

0.1585 g Substanz lieferten 0.3224 g Kohlensäure und 0.0660 g Wasser.

Ber. für	$C_5 H (CH_3)_2 N (CO_2 H)_2$	Gefunden
C	55. 38	55.47 pCt.
H	4.61	4.63 »

Die Säure stimmt in ihren Eigenschaften mit der von J. Weber¹) beschriebenen $\alpha\gamma$ -Dimethyldinicotinsäure, welche ebenfalls in gelblichen Nadeln krystallisirt und bei 254—255° schmilzt, überein. Beide zeigen folgende Reactionen: Eisensulfat bewirkt keine Färbung; das Kupfersalz fällt schon in der Kälte, aber nur in concentrirten Lösungen; Quecksilberoxydulnitrat bewirkt eine krystallinische Fällung.

Eine Abweichung findet nur insofern statt, als die Weber'sche Säure 2 Moleküle Krystallwasser enthält, während unsre Säure wasserfrei erhalten wurde. Es ist aber denkbar, dass nach wechselnden Umständen eine Säure mit oder ohne Krystallwasser erhalten werden kann.

Wenn man also an der Identität beider Säuren festhält, so würde das Parvolin vom Siedepunkt 216—217° als ein Tetramethylpyridin aufzufassen sein, dem folgende Konstitutionsformel zukommt:

$$CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3$$

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 20.