

Das Lepidin ist bekanntlich zuerst von Greville Williams erhalten worden bei Destillation von Cinchonin mit Kali. Aus den Nebenproducten der Cinchoninsäure, des Oxydationsproductes des Cinchonins, erhielten Comstock und ich durch Behandlung mit Bromwasser etwa 5 pCt. von Tribromoxylepidin,  $C_{10}H_6Br_3ON$ , welches wir durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und darauf folgende Reduction mittelst Jodwasserstoff-Eisessig bei  $240^{\circ}$  in Lepidin überführen konnten.

Es bedarf wohl keiner ausführlicheren Begründung, dass das Amido-, Methoxy- und Oxylepidin, welches ich aus dem Oxycinchen, dem Chinin und Chinen erhalten habe, in der Parastellung substituirte Lepidinderivate sind, da ja das Chinin selbst nach Skraup's Versuchen als ein Derivat des *p*-Methoxylepidins betrachtet werden muss.

Bei den vorstehend mitgetheilten Versuchen hat mich Hr. Karl Bernhart mit grossem Eifer und Geschick unterstützt, wofür ich demselben herzlichen Dank sage.

München, 12. August 1890.

#### 425. Albert Busch und W. Koenigs: Ueber einige Substitutionsproducte des Lepidins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Nachdem der Eine<sup>1)</sup> von uns aus dem Chinin Verbindungen erhalten hatte, welche die Zusammensetzung einfacher Substitutionsproducte des Lepidins besitzen, haben wir die Darstellung derselben aus dem Lepidin in Angriff genommen. Dieselben mussten der nämlichen Reihe angehören wie das Oxydationsproduct des Chinins, die Chininsäure, für welche Skraup<sup>2)</sup> die Parastellung der Methoxylgruppe nachgewiesen hat. Die meisten Chancen für die Gewinnung von Parasubstitutionsproducten des Lepidins schien nach den bei der Cinchoninsäure<sup>3)</sup> und dem Chinolin<sup>4)</sup> gemachten Erfahrungen die

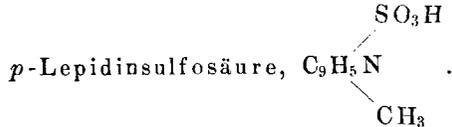
<sup>1)</sup> Vergl. die vorhergehende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Skraup, Wiener Monatshefte IV, 695.

<sup>3)</sup> Weidel, Wiener Monatshefte II, 565.

<sup>4)</sup> Georgievics, Wiener Monatshefte VIII, 577.

Sulfurirung bei hoher Temperatur zu bieten. In der That konnten wir so die *p*-Lepidinsulfosäure und aus dieser dann das *p*-Oxy- und das *p*-Amidolepidin erhalten, welche sich als identisch erwiesen mit den aus dem Chinin gewonnenen Verbindungen.



2 g Lepidin werden unter Kühlen mit der achtfachen Menge reiner Schwefelsäure gemischt und dann rasch auf 300° erhitzt und eine halbe Stunde lang auf dieser Temperatur erhalten. Erhitzt man längere Zeit hindurch, so bilden sich viel humusartige Substanzen. Die dunkelbraun gefärbte Lösung wird nach dem Erkalten unter Abkühlen in das 10- bis 15fache Volum absoluten Alkohols eingegossen. Dabei scheidet sich die in Alkohol kaum lösliche Sulfosäure als dunkel gefärbtes Krystallpulver ab. Nach einiger Zeit saugt man dasselbe ab, wäscht mit absolutem Alkohol aus und krystallisirt das Product zweimal aus heissem Wasser und unter Zusatz von etwas Thierkohle. Beim Erkalten krystallisirt die Säure in langen, seidenglänzenden, fast farblosen Nadeln, welche einen Stich in's Grüne besitzen; dieselben werden von kaltem Wasser schwer, von heissem leicht aufgenommen. Sie enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

0.1961 g lufttrockene Sulfosäure verlor bei 100° 0.0131 g Wasser, entsprechend 6.68 pCt. (berechnet 7.47 pCt.).

Zur Analyse wurde die Säure bei 100° getrocknet, wobei sie völlig farblos wird. Die Schwefelbestimmung wurde durch Schmelzen der Substanz im Silhertiegel mit 1 g Salpeter und 9 g Soda ausgeführt.

0.2700 g Substanz gaben 0.5338 g Kohlensäure und 0.1010 g Wasser.

0.2246 g Substanz gaben 0.4416 g Kohlensäure und 0.0841 g Wasser.

0.3149 g Substanz gaben 0.3295 g Baryumsulfat.

	Gefunden		Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> N(SO <sub>3</sub> H)
	I.	II.	
C	53.92	53.62	53.81 pCt.
H	4.15	4.16	4.04 »
S	14.37	—	14.35 »
N	—	—	6.28 »
O	—	—	21.52 »
			100.00 pCt.

Die Ausbeute an *p*-Sulfosäure beträgt etwa 40 pCt. des angewandten Lepidins, welches zum Theil unangegriffen bleibt.

Aus der Säure bereiteten wir durch Lösen in einem geringen Ueberschuss von Ammoniak und Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks im Vacuum über Schwefelsäure eine neutral reagirende Lösung des Ammonsalzes. Dieselbe wurde durch Zink- und Cadmiumvitriol, sowie durch salpetersaures Quecksilberoxydul nicht gefällt. Bleinitrat, Kupfer- und Eisenvitriol riefen erst nach längerem Stehen Niederschläge hervor, der erste ist weiss und körnig, der zweite apfelgrün, pulverig, der dritte bräunlichgelb, pulverig. Charakteristischer sind das Silber- und Quecksilberoxyd-Salz. Das letztere fällt auf Zusatz von Sublimat zur Lösung des Ammonsalzes als reichlicher krystallinischer Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Das Silbersalz scheidet sich beim Zusammenbringen von Silbernitrat und lepidinsulfosaurem Ammoniak zunächst als weisse Gallerte aus, nach kurzer Zeit geht dasselbe aber beim Schütteln in eine weisse Krystallmasse über. Das Silbersalz ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der schwach röthlich gefärbten Lösung in feinen, farblosen Nadeln aus; dieselben enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches bei 100° noch nicht, wohl aber bei 140° entweicht, indem das Salz sich etwas röthlich färbt.

0.2230 g lufttrockenes Silbersalz erlitten durch das Trocknen bei 140° einen Verlust von 0.0119 g, entsprechend 5.34 pCt. (berechnet für 1 Molekül Wasser 5.17 pCt.).

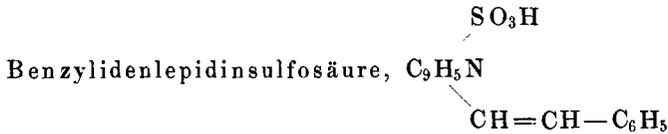
0.2151 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 0.0782 g Chlorsilber und 0.0083 g Silber, das Salz enthält also 31.24 pCt. Silber (berechnet für  $(C_{10}H_8AgNSO_3 + H_2O)$  31.04 pCt. Silber).

0.2110 g Substanz, bei 140° getrocknet, lieferten 0.0836 g Chlorsilber und 0.0063 g Silber, enthielten demnach 32.8 pCt. Silber, während die Formel  $C_{10}H_8AgNSO_3$  32.73 pCt. Silber verlangt.

Unsere Säure ist gänzlich verschieden von der bisher bekannten Lepidinsulfosäure, welche Weidel und Hazura<sup>1)</sup> aus Homohydrocinchoninsäure dargestellt haben.

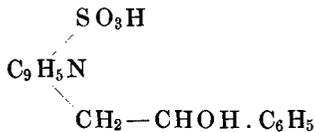
Da unsere Sulfosäure von schwefelsaurer Chromsäurelösung nur sehr schwer angegriffen wird, so condensirten wir dieselbe behufs Ueberführung in die entsprechende Sulfocinchoninsäure mit Benzaldehyd und unterwarfen dann die sehr leicht angreifbare Benzylidenlepidinsulfosäure der Oxydation.

<sup>1)</sup> Weidel und Hazura, Wiener Monatshefte V, 652.



3 g *p*-Lepidinsulfosäure werden mit 2 g Benzaldehyd, 3 g Chlorzink und 1 ccm Wasser in ein Rohr eingeschmolzen, aus welchem vorher die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war, und dann 6 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Inhalt des erkalteten Rohrs ist gelb gefärbt und zeigt strahlige Structur. Er ist in Wasser auch beim Kochen nur sehr wenig löslich. Man löst das Reactionsproduct in einem geringen Ueberschuss stark verdünnter Sodalösung, filtrirt vom Zinkniederschlag ab und säuert das Filtrat in der Siedehitze mit sehr verdünnter Schwefelsäure an. Sofort scheidet sich die Benzylidenlepidinsulfosäure als dicker, gelber Niederschlag ab, der heiss abgesaugt, mit heissem Wasser ausgewaschen und zur Reinigung aus kochender 50procentiger Essigsäure, welche ihn leicht aufnimmt, umkrystallisirt wird.

Die Benzylidenlepidinsulfosäure enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche bei 100° noch nicht, wohl aber bei 180° entweichen, indem dabei gleichzeitig die ursprünglich schwefelgelbe Farbe in ein dunkleres Orange gelb übergeht. Möglicherweise enthält die Säure die Elemente des einen Moleküls Wasser in Anlagerung an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome, so dass ihre Constitution auszudrücken wäre durch die Formel:

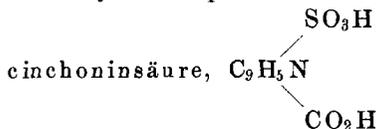


0.3728 g lufttrockene Säure, bis zu constantem Gewicht bei 180° getrocknet, verlor 0.0367 g, entsprechend 9.85 pCt. (berechnet für 2 Mol. Wasser 10.37 pCt.).

0.1371 g Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0.2970 g Kohlensäure und 0.0622 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für (C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NSO <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O)
C	59.08	58.8 pCt.
H	5.04	4.9 »

Oxydation der Benzylidenlepidinsulfosäure zu Sulfo-



Man bringt die Säure durch etwas Soda in Lösung unter Vermeidung eines Ueberschusses von Alkali, da das Natronsalz in über-

schüssiger Soda schwer löslich ist. Zur verdünnten, wässerigen Lösung des benzylidenlepidinsulfosauren Natriums lässt man in der Kälte eine einprocentige Lösung von Permanganat binzufließen. Sofort tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf und es scheidet sich Braunstein ab. Wenn die Chamäleonlösung nach einigen Minuten nicht mehr entfärbt wird, entfärbt man die Flüssigkeit durch einige Tropfen Bisulfidlösung, erhitzt zum Kochen und filtrirt heiss vom Mangan-niederschlag ab. Das Filtrat, noch heiss mit reiner verdünnter Salpetersäure angesäuert, scheidet beim Erkalten reichlich Krystallnadeln ab, welche durch Waschen mit Alkohol von etwas beigemengter Benzoësäure befreit werden. Die Mutterlauge wird mit Aether extrahirt, welcher Benzaldehyd und Benzoësäure aufnimmt, und giebt beim Einengen noch weitere etwas gelblich gefärbte Krystallisationen. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man dann farblose, glänzende, zu Büscheln vereinigte lange Nadeln, welche ein Mol. Krystallwasser enthalten.

0.1750 g lufttrockene Säure verlor bei 140° 0.0118 g.

0.1179 g lufttrockene Säure verlor bei 140° 0.0081 g.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NSO <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	6.74	6.87	6.64 pCt.

0.1599 g Substanz, bei 140° getrocknet, gab 0.2753 g Kohlensäure und 0.0457 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NSO <sub>5</sub>
C	46.96	47.43 pCt.
H	3.17	2.76 »

Die Säure besitzt also annähernd die Zusammensetzung einer Sulfocinchoninsäure. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, bedeutend weniger in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Silbernitrat eine weisse, krystallinische Fällung, mit Bleiessig einen voluminösen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, während Bleizucker keinen Niederschlag hervorruft.

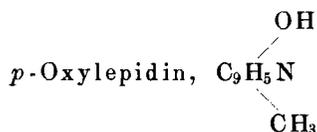
Die durch Oxydation der Benzylidenlepidinsulfosäure gebildete Sulfocinchoninsäure zeigt in ihrem Aussehen, ihrer Löslichkeit und ihrem Verhalten gegen Metallsalze die grösste Uebereinstimmung mit der  $\beta$ -Sulfocinchoninsäure von Weidel<sup>1)</sup>, welche Georgievics<sup>2)</sup> durch längeres Erhitzen von  $\alpha$ -Cinchoninsäure mit englischer Schwefelsäure auf 300° gewinnen konnte. Da dieselbe beim Schmelzen mit Kali glatt in die mit der Xanthochinsäure Skraup's identische  $\beta$ -Oxy-cinchoninsäure übergeht, so gehört sie höchst wahrscheinlich ebenfalls

<sup>1)</sup> Weidel, Wiener Monatshefte II, 565.

<sup>2)</sup> Georgievics, ib. VIII, 644.

den *p*-Substitutionsproducten des Chinolins resp. Lepidins an. Diese Annahme wird noch wesentlich gestützt durch die von Georgievics constatirte Thatsache, dass das Chinolin unter denselben Bedingungen der Sulfurirung wie die Cinchoninsäure ebenfalls in die Parasulfosäure übergeht, deren Stellung durch die Synthese <sup>1)</sup> aus Sulfanilsäure, Glycerin und Nitrobenzol einwurfsfrei bestimmt ist.

Nur im Krystallwassergehalt weicht die aus Benzylidenlepidin-sulfosäure erhaltene Sulfochinoninsäure von der  $\beta$ -Säure Weidel's ab, welche mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt, während wir auch in der nochmals umkrystallisirten Säure nur ein Molekül Wasser nachweisen konnten. Indessen krystallisirt ja auch die Cinchoninsäure selbst bald mit einem, bald mit zwei Molekülen Wasser und in letzterem Fall sogar in zwei verschiedenen Krystallformen.



Man trägt 0.5 g Lepidinsulfosäure in eine heisse Lösung von 4 g Aetznatron in wenig Wasser ein. Der Beginn der Umsetzung giebt sich durch die grünschwarze Färbung der Masse zu erkennen. Man hält nur ganz kurze Zeit im Schmelzen, bis sich auf der gelben, geschmolzenen Flüssigkeit schwarze Harztröpfchen abscheiden und eine erkaltete Probe beim Ansäuern reichlich schweflige Säure entwickelt. Die Schmelze löst sich in Wasser mit brauner Farbe. Man säuert mit Schwefelsäure an und fügt dann Soda hinzu bis zu schwach alkalischer Reaction, wodurch eine starke Trübung hervorgerufen wird. Dann schüttelt man wiederholt mit Aether aus, welcher das gebildete Oxylepidin aufnimmt und eine schwache, gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein graugrüner, krystallinischer Rückstand, welcher zwei Mal aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurde. Man erhält so das Oxylepidin in langen, feinen, zu Büscheln vereinigten, farblosen Nadeln.

0.1677 g Substanz, bei 100° getrocknet, gab 0.4644 g Kohlensäure und 0.0876 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO
C	75.52	75.47 pCt.
H	5.80	5.66 »

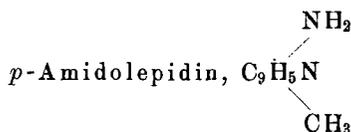
Die Substanz schmolz gleichzeitig mit einer Probe von Oxylepidin aus Chinin bei 216—218° unter Bräunung.

<sup>1)</sup> Happ, diese Berichte XVII, 192; O. Fischer und Wittmack, diese Berichte XVII, 440.

Auch in der Löslichkeit und ihrem sonstigen Verhalten zeigten die beiden Substanzen Uebereinstimmung. Von Alkohol, Aceton, Chloroform werden sie, namentlich in der Wärme, leicht aufgenommen, von heissem Wasser bedeutend schwieriger. Verdünnte, wässrige Lösungen geben mit Eisenchlorid keine auffallende Färbung, mit Wasserdämpfen sind die beiden Substanzen nicht flüchtig.

Die Umsetzung der Lepidinsulfosäure erfolgt keineswegs glatt; 11 g lieferten nur 1.6 g reines Oxylepidin.

Versuche mit schmelzendem Kali gaben noch weniger befriedigende Resultate.



0.6 g bei 130° getrockneten *p*-Oxylepidins (aus Lepidinsulfosäure) wurden mit dem doppelten Gewicht Chlorzink-Ammoniak und mit zwei Theilen Salmiak verrieben und im schwer schmelzbaren Einschmelzrohr acht Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck zu bemerken; der graugrüne Inhalt war zusammengesintert. Die Masse wurde in heissem Wasser gelöst und mit überschüssiger Natronlauge versetzt, von wenig dunklen Flocken heiss filtrirt und das erkaltete Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung zeigte intensive, violettblaue Fluorescenz und hinterliess beim Abdestilliren einen gelblichweissen, krystallinischen Rückstand. Derselbe wurde aus heissem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen reiner Kalilauge umkrystallisirt. Beim Erkalten schied sich dann das *p*-Amidolepidin in feinen, farblosen, glänzenden Nadeln aus.

0.1432 g Base, bei 100° getrocknet, gab 0.3986 g Kohlensäure und 0.0833 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
C	75.91	75.95 pCt.
H	6.46	6.33 »

Die Base zeigte im Schmelzpunkte (169—170°) und sonstigen Verhalten völlige Uebereinstimmung mit dem Amidolepidin aus Oxycinchen. Wie dieses löst es sich in wenig Mineralsäure zunächst mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von überschüssiger Säure verschwindet; die Lösungen zeigen grünliche Fluorescenz.

Das aus Oxylepidin erhaltene salzsaure Platindoppelsalz löst sich beim Erwärmen und scheidet sich krystallinisch wieder ab; dasselbe war bei 300° noch nicht geschmolzen. Die Ausbeute an Amidolepidin betrug über 30 pCt. des angewandten Oxyderivats.

*o*(?)-Oxylepidin. Schmp. 141°.

Wir erhielten dasselbe aus einer Sulfosäure, welche durch Vermischen von Lepidin mit reiner Schwefelsäure ohne Kühlung und langsames Erwärmen auf 300° dargestellt war. Die Säure zeigte dieselbe Zusammensetzung und im Allgemeinen auch ähnliches Verhalten wie die beschriebene *p*-Lepidinsulfosäure, daneben aber doch einige Verschiedenheiten. So gab ihr Barytsalz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul eine weisse Fällung, welche sich beim Erwärmen wieder löste und beim Erkalten nach längerem Stehen in Nadelchen auskrystallisirte. Bleinitrat, der verdünnten Lösung des Barytsalzes hinzugefügt, schied flimmernde, farblose Blättchen ab, welche sich beim Erwärmen wieder lösten. Ferner gab das Condensationsproduct der Sulfosäure mit Benzaldehyd bei Oxydation mit Permanganat eine ziemliche Menge einer auch in kochendem Wasser nur wenig löslichen krystallisirten Säure. Dies weist auf  $\alpha$ -Sulfo-Cinchoninsäure<sup>1)</sup> hin, welche beim Schmelzen mit Kali in die vom *o*-Oxychinolin sich ableitende Oxycinchoninsäure übergeht.

Aus dieser Lepidinsulfosäure, welche also neben *p*-Säure auch *o*-Sulfosäure zu enthalten schien, erhielten wir durch kurzes Schmelzen mit sechs Theilen Kali- und sechs Theilen Natronhydrat, Ansäuern der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure, Zusatz von Soda bis zur schwach alkalischen Reaction, Destillation mit Wasserdampf und Ausäthern des gelbgefärbten Destillats eine krystallisirte, bei 141° schmelzende, etwas grünlich gefärbte Verbindung von eigenthümlichem Geruche. Dieselbe ist in Benzol, Chloroform, Essigäther, Aceton schon in der Kälte leicht löslich, in Alkohol und Wasser löst sie sich erst beim Kochen. Von Säuren und fixen Alkalien wird sie leicht aufgenommen. Am besten krystallisirt man sie aus heissem Ligroin um, aus welchem sie in grünlichen Nadeln anschießt. Ihre wässrige Lösung färbt sich selbst in grosser Verdünnung auf Zusatz von etwas Eisenchlorid smaragdgrün. Da die Menge nicht zu einer Verbrennung ausreichte, stellten wir das Platinsalz dar, welches aus heisser, stark verdünnter Salzsäure in orangegelben Nadeln krystallisirte. Dasselbe enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

0.1413 g lufttrockenes Salz verlor bis 130° 0.0069 g und hinterliess beim Glühen 0.0364 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_2PtCl_6 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O	4.88	4.95 pCt.
Pt	25.76	25.3 »

Hiernach scheint also in der That ein Oxylepidin vorzuliegen. Da dasselbe sich ebenso verhält wie *o*-Oxychinolin, mit Wasser-

<sup>1)</sup> Weidel u. Cobenzl, Wiener Monatshefte I, 847.

dämpfen flüchtig ist und mit Eisenchlorid ebenfalls eine grüne Färbung zeigt, so darf man dasselbe wohl als *o*-Oxylepidin betrachten, zumal die Sulfosäure, aus welcher es sich bildete, *o*-Säure enthalten zu haben scheint.

*o*(?)-Nitrolepidin. Schmp. 126—127°.

Aus lepidinreichem Chinolin, welches aus Cinchonin gewonnen war, hat der Eine von uns früher (diese Berichte XII, 448) Nitro- und Amido-Producte erhalten, welche noch Gemenge der beiden homologen Verbindungen darstellten. Das Nitro- und Amidochinolin sind dann später<sup>1)</sup> aus synthetischem Chinolin rein dargestellt worden; wir haben nun auch das Nitrolepidin aus reinem Lepidin bereitet.

1 Theil Lepidin wird unter Kühlung mit 1 Theil reiner Schwefelsäure versetzt und dazu allmählich unter Abkühlen ein erkaltetes Gemenge von 5 Theilen entrötheter, rauchender Salpetersäure (specif. Gewicht 1.525) und 5 Theilen reiner Schwefelsäure hinzugefügt. Die Lösung färbt sich carminroth. Nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur giesst man die Flüssigkeit in die fünffache Menge Wasser und übersättigt mit Natronlauge. Die Lösung trübt sich und scheidet braune Oeltropfen aus; sie wird mit Benzol ausgeschüttelt und das Benzol-Extract mit festem Kali getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleibt ein zähflüssiges, braunes Oel, welches auf Zusatz von Ligroin sehr bald zu bräunlich gefärbten Krystallen erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol erhält man das Nitrolepidin rein in glänzenden, fast farblosen Blättchen, welche den constant bleibenden Schmelzpunkt 126—127° zeigen. Dieselben sind in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich.

0.2473 g Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0.5768 g Kohlensäure und 0.0950 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
C	63.61	63.83 pCt.
H	4.27	4.25 »

Die Ausbeute an reinem Nitrolepidin beträgt über 60 pCt. des angewandten Lepidins. Aus der gelb gefärbten Lösung, welche beim Uebergiessen des Benzolrückstandes mit Ligroin erhalten wird, scheiden sich beim Verdunsten glänzende Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 112° ab. Ausserdem bildet sich bei der Nitrirung des Lepidins noch eine in Natronlauge mit gelbrother Farbe lösliche Verbindung.

Bei Reduction des Nitrolepidins mit Salzsäure und der berechneten Menge Zinnsalz erhielten wir eine mit Wasserdampf flüchtige

<sup>1)</sup> Koenigs, diese Berichte XIV, 99, Anm. O. Fischer u. Bedall ibid. XIV, 2573.

Amidoverbindung, welche noch nicht genügend scharf gegen  $75^{\circ}$  schmolz. Leider fehlt es uns augenblicklich an Material zur Reindarstellung dieses Amidolepidins.

Das Nitrochinolin vom Schmp.  $89^{\circ}$  stellt man ebenfalls am besten durch Nitriren in der Kälte mit dem oben angegebenen Gemisch von rauchender Salpetersäure und reiner Schwefelsäure dar. Dasselbe ist nach La Coste<sup>1)</sup> identisch mit dem synthetisch aus *o*-Nitranilin dargestellten *o*-Nitrochinolin. Höchst wahrscheinlich enthält also auch das bei demselben Nitrierverfahren als Hauptproduct entstehende Nitrolepidin vom Schmp.  $126-127^{\circ}$  die Nitrogruppe in der Orthostellung.

---

#### 426. A. Ladenburg: Ueber 2- $\beta$ -Picoline, die Constitution des Pyridins und des Benzols.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Im Anschluss an meine letzte Mittheilung über Benzolformeln (diese Berichte XXIII, 1007) habe ich die dort angekündigten Versuche gemeinschaftlich mit meinen Schülern stud. Schwarz und Adam ausgeführt und kann heute über ein vorläufiges Ergebniss berichten.

Es wurden die in Frage stehenden  $\beta$ -Picoline sowohl aus Glycerin wie aus Strychnin dargestellt und im Allgemeinen die früheren Angaben meiner Schüler und Assistenten Hesekei, Stöhr und Bachér bestätigt gefunden. Nur haben wir jetzt eine wesentliche Verbesserung der Methode, aus Glycerin Picolin darzustellen, gefunden, indem wir statt des von Zanoni angewandten Acetamids, phosphorsaures Ammoniak benutzt haben, wodurch die Darstellung nicht nur billiger wird, sondern auch weit bessere Ausbeute giebt. Es ist uns so in kurzer Zeit möglich gewesen, gegen 100 g dieser Base zu gewinnen<sup>2)</sup>. Leider können wir Aehnliches von der andern nicht berichten. Wir haben in dieser Hinsicht nicht viel bessere Erfahrungen gemacht wie Stöhr, der bekanntlich zuerst  $\beta$ -Picolin aus Strychnin isolirt hat. Freilich ist es mir gelungen, gemeinschaftlich mit stud. Sieber, auch dieses Picolin synthetisch darzustellen, nach einer Methode, die weiter

---

<sup>1)</sup> La Coste, diese Berichte XVI, 673.

<sup>2)</sup> Im hiesigen Laboratorium wird jetzt das  $\beta$ -Picolin hinsichtlich seines Verhaltens gegen Aldehyde u. s. w. studirt.