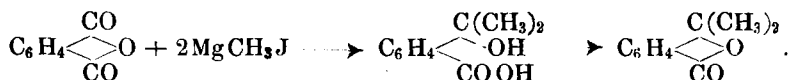


erst die *o*-Oxyisopropylbenzoësäure, welche aber in freier Form nicht existenzfähig ist, sondern unter innerer Anhydridbildung das Phtalid liefert.



Es existirt also in der Einwirkung von Magnesiumalkylverbindungen mit Phtalsäureanhydrid eine Methode, durch welche die seither so schwer erhältlichen Dialkylphtalide verhältnissmässig leicht zugänglich gemacht sind. Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen, sowie mit der Einwirkung anderer Magnesiumverbindungen auf Phtalsäureanhydrid zur Zeit beschäftigt.

Stuttgart, Februar 1904. Laboratorium für allgemeine Chemie der kgl. Technischen Hochschule.

113. A. Lipp und J. Richard: Ueber die Einwirkung des Formaldehyds auf α -Picolin.

(Eingegangen am 15. Februar 1904.)

Dimethylol- α -Picolin.

Wird nach Koenigs und Happe¹⁾ α -Picolin mit der äquivalenten Menge 40-procentigen Formaldehyds längere Zeit auf 130–135° erhitzt, so entsteht nicht nur das Monomethylol (Picolyalkin), sondern auch das Dimethylol-Derivat des Picolins. Allerdings wurde Letzteres nicht in reinem Zustand gewonnen, und die dabei gebildete Menge soll nur $\frac{1}{10}$ vom Ersteren betragen. Sie trennten beide Basen durch die verschiedene Löslichkeit der Pikrate in Wasser und versuchten aus dem Dimethylol- α -picolin ein Chlorplatinat darzustellen, welches sie aber nicht im ganz reinen Zustand erhielten. Andere krystallisirte Salze, wie das Pikrat und Chlorplatinat, konnten sie nicht gewinnen.

Der Eine von uns²⁾ hatte gelegentlich der Darstellung grösserer Mengen von Monomethylol- α -picolin schon früher — vor der Publication von Koenigs und Happe — gefunden, dass hierbei weit mehr als $\frac{1}{10}$ der Menge des Monomethylolderivats andere basische Producte entstehen, und aus diesen ein krystallisirtes Platinsalz dargestellt, welches im Plattingehalt auf das Chlorplatinat des Dimethylolderivats stimmt, ferner auch ein krystallisirtes Quecksilberdoppelsalz dieser Base erhalten,

¹⁾ Diese Berichte 35, 1343 [1902]; 36, 2904 [1903].

²⁾ Lipp, Ann. d. Chem. 294, 158 [1896].

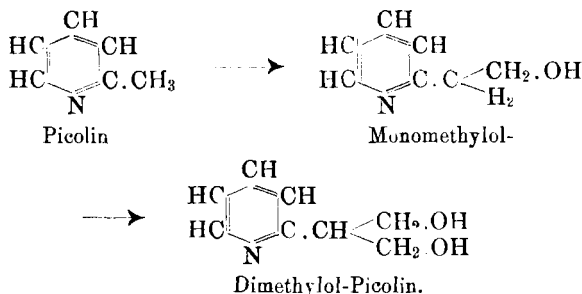
ohne indessen darüber etwas zu veröffentlichen oder die Untersuchung vor der Hand weiter zu verfolgen. Im Einverständnis mit Koenigs¹⁾ haben wir nun diese bei der Darstellung des Monomethylpicolins in bedeutender Menge angesammelten Nebenproducte sowie die Einwirkung des Formaldehyds auf α -Picolin genauer untersucht und erlauben uns im Folgenden über die gewonnenen Resultate kurz zu berichten.

Wir erhitzten zunächst reines α -Picolin mit der äquivalenten Menge 40-procentiger Formaldehydlösung in einem Autoclaven 20 Stunden auf 130—140°. Das ziemlich dickflüssige, gelblich gefärbte Reactionsproduct wurde zur Neutralisation etwa vorhandener Ameisensäure mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt, darauf das unveränderte Picolin und der grösste Theil des noch vorhandenen Formaldehyds im Wasserdampfstrom abgetrieben und aus dem Destillat das Picolin wiedergewonnen. Der in der Retorte verbliebene Rückstand wurde mit Pottasche übersättigt, das sich abscheidende Oel in Chloroform aufgenommen und die abgehobene Chloroformlösung mit ausgeglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms wurde der Rückstand in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt, um das noch hartnäckig anhaftende Chloroform möglichst zu vertreiben. Hierauf wurde das Basengemisch im Vacuum bei 12—14 mm Druck der Destillation unterworfen. Zwischen 125° und 155° (Quecksilbergefass, in der Flüssigkeit) geht das Monomethylolderivat über, während ein dickflüssiger Rückstand verbleibt, der der Hauptsache nach aus Dibrauner, methylolpicolin besteht und meistens beim Abkühlen nach kürzerer oder längerer Zeit erstarrt. Daraus kann man mittels des Quecksilberchloriddoppelsalzes das reine Dimethylolderivat darstellen. Die Lösung des salzsauren Dimethylolpicolins wird zur heissen, wässrigen Lösung der entsprechenden Menge Sublimat gefügt und das beim Erkalten sich ausscheidende Salz umkrystallisirt, bis es den Schmp. 160—163° zeigt. Nach der Ausfällung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff und Vertreiben der frei gewordenen Salzsäure durch Abdampfen wird die Base mit Pottasche abgeschieden und mit Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösung wird gut mit frisch ausgeglühter Pottasche getrocknet und dann durch Abdestilliren und schliesslich Verdunsten des Chloroforms die reine Base gewonnen.

Grössere Mengen des rohen Dimethylolpicolins wurden nach dem erwähnten Verfahren von dem Einen von uns schon früher dargestellt. Dabei beträgt die Menge des Dimethylolderivats etwa $\frac{1}{3}$ jener des Monomethylolpicolins.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 36, 2904 [1903].

Nimmt man bei der Herstellung des Basengemisches doppelt so viel Formaldehydlösung als oben angegeben, also auf je 1 Mol. Picolin 2 Mol. Formaldehyd, so erhält man ungefähr 70 pCt. des in Reaction getretenen Picolins, durchschnittlich $\frac{2}{5}$ der angewandten Menge, an Dimethylolpicolin. Dieses Verfahren erscheint daher am zweckmässigsten zur Herstellung der Base. Dabei entsteht sie jedenfalls aus dem zunächst gebildeten Monomethylolpicolin, wie dies folgender Versuch erkennen lässt. Monomethylolpicolin wurde mit der äquivalenten Menge 40-procentiger Formaldehydlösung 20 Stunden lang auf 135—140° erhitzt und das abgeschiedene Gemisch von Monomethylol- und Dimethylol Derivat, wie oben beschrieben, der Destillation im Vacuum unterworfen. Durch Herstellung des Quecksilbersalzes wurde dann constatirt, dass $\frac{2}{3}$ des Monomethylolderivats in Dimethylolpicolin übergegangen waren. Unter den angeführten Bedingungen tritt demnach zunächst 1 Mol. Formaldehyd in das Picolin ein, indem sich Monomethylolpicolin bildet, und dieses verbindet sich dann mit einem zweiten Mol. Formaldehyd zu Dimethylolpicolin, wie es nachstehendes Schema veranschaulicht:



Wird das Dimethylol- α -picolin aus dem Quecksilbersalz abgeschieden, so erhält man es als mehr oder weniger braun gefärbte, strahlig-krySTALLINISCHE Masse. Manchmal bleibt die Base zunächst auch flüssig und erstarrt erst bei stärkerem Abkühlen. Farblos wird sie erhalten, wenn man die braun gefärbte Verbindung in wenig absolutem Alkohol auflöst und bis zur schwachen Trübung mit wasserfreiem Aether versetzt. Beim Stehen scheiden sich dann, besonders bei niedrigerer Temperatur, farblose, glänzende, flache Prismen oder büschelig verwachsene Nadeln der reinen Base aus, welche bei 78° schmelzen. In Wasser und Alkohol ist sie sehr leicht, in Chloroform leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Aether und Essigester. Die wässrige Lösung reagirt nicht auf Curcumapapier, bläut aber Lakmuspapier. Das reine Dimethylolpicolin zerfließt beim Liegen an der Luft nicht, färbt sich aber bräunlich. Es ist wenig flüchtig, auch kaum mit Wasserdampf, und kann selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirt werden; es

spaltet sich dabei Wasser ab und man erhält eine neue Verbindung, die weiter unten noch beschrieben wird.

Das Dimethylol α -picolin bildet leicht Salze, es erwies sich als tertiäre Base und verhält sich ausserdem wie ein zweiwerthiger Alkohol gemäss oben angeführter Constitution. In Salzsäure löst sich die Base unter Selbsterwärmung auf; es gelang aber nicht, das salzsäure Salz in krystallisirter Form zu erhalten, ebensowenig wie das bromwasserstoffsäure Salz, dagegen gelingt es leicht, krystallisirte complexe Salze mit Quecksilber-, Platin- und Gold-Chlorid, sowie ein Pikrat zu erhalten.

Mit Quecksilberchlorid verbindet sich das Chlorhydrat der Base zu dem Doppelsalz $C_8H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$, welches weisse, warzige Krystallaggregate bildet. Es schmilzt bei $161-162^\circ$, ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich; ähnlich verhält es sich zu Alkohol.

Das Chlorplatinat, $(C_8H_{11}NO_2)_2H_2PtCl_6$, schmilzt bei $138-139^\circ$ und zersetzt sich bei 142° . Es bildet schön orangerothe, blättrige bis tafelförmige Krystalle von rhombischen Querschnitt, in Wasser ist es leicht, in Alkohol nicht löslich.

Das Chloraurat, $C_8H_{11}NO_2 \cdot HAuCl_4$, scheidet sich aus Wasser in schönen, gelben, quadratischen Blättchen aus, die bei $123-124^\circ$ schmelzen. In kaltem Wasser ist es mässig, in heissem leicht löslich, ebenso in kaltem Alkohol; in Aether ist es unlöslich.

Das Pikrat, $C_8H_{11}NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, stellt flache, gelbe Prismen oder glänzende gelbe Nadelchen dar, welche leicht in Wasser und Alkohol, mässig leicht in Essigester sich lösen und fast unlöslich in Aether sind. Es schmilzt bei $106.5-107.5^\circ$ (Koenigs und Happe geben den Schmelzpunkt zu $108-110^\circ$ an).

Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base leicht zum Jodmethylat des Dimethylolpicolins. Dasselbe konnte nicht krystallisirt erhalten werden, ebensowenig wie das daraus gewonnene Chlormethylat. Beim Behandeln des Letzteren mit Silberoxyd und Wasser wurde eine stark alkalisch reagirende Lösung erhalten, die wohl die entsprechende Ammoniumbase enthält; aber weder diese, noch ein charakteristisches Zersetzungsproduct derselben konnten daraus isolirt werden. Das Chlormethylat giebt dagegen gut krystallisirende Salze.

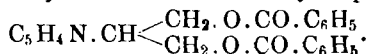
Mit Quecksilberchlorid liefert es die Verbindung $C_9H_{14}NO_2Cl \cdot 6HgCl_2$, welche sich aus der heissen, wässrigen Lösung in weissen, glänzenden, rhomboëderähnlichen Kryställchen abscheidet, die bei $152-154^\circ$ schmelzen. In kaltem Wasser ist sie mässig, in heissem ziemlich leicht löslich.

Das Chlorplatinat, $(C_9H_{14}NO_2)_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$, bildet tafelige bis kurz prismatische, orangerothe Krystalle. Das wasserhaltige Salz

schmilzt unscharf zwischen 83° und 150° . Beim Erhitzen auf $80-90^{\circ}$ und schliesslich auf 105° verliert es das Krystallwasser und schmilzt dann bei $142-145^{\circ}$. Die durchsichtigen Krystalle werden beim Aufbewahren über Schwefelsäure trüb. In Wasser ist es leicht löslich, unlöslich aber in absolutem Alkohol.

Das Chloraurat, $C_9H_{14}NO_2AuCl_4$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung in gelben glänzenden Blättchen oder Täfelchen ab. Es schmilzt bei $97-98^{\circ}$; in kaltem Wasser ist es mässig, in heissem Wasser und in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

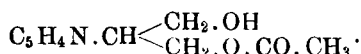
Dibenzoyl ester des Dimethylolpicolins,



Derselbe wird erhalten bei der Behandlung der Base mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann. Aus der ätherischen Lösung scheidet er sich in farblosen, tafelförmigen bis prismatischen Krystallen aus, die bei $90-91^{\circ}$ schmelzen. In Wasser und Petrolenmäther ist er unlöslich; ziemlich leicht löst er sich in Alkohol und Aether, ebenso in Salzsäure. Beim Kochen mit Salzsäure von 1.10 spec. Gew. wird er in Benzoësäure und Dimethylolpicolin gespalten.

Mit Platinchlorid bildet der Ester das Salz $(C_8H_9N(O.CO.C_6H_5)_2)_2H_2PtCl_6$, welches aus verdünntem Alkohol in atla-glänzenden, blass röthlich gelben Blättchen sich abscheidet. Es schmilzt bei $112-114^{\circ}$. Durch Wasser wird es zersetzt, in absolutem Alkohol ist es unlöslich.

Monoacetyl ester des Dimethylolpicolins,



Behandelt man das Dimethylolpicolin mit $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, so findet unter Selbsterwärmung lebhaftere Reaction statt, indem sich der Monoacetyl ester bildet. Das Reactionsproduct wird mit concentrirter Pottaschelösung geschüttelt und schliesslich die wässrige Lösung mit Pottasche übersättigt. Das abgeschiedene Oel wird in Aether aufgenommen, der ätherische Auszug mit frisch geglühter Pottasche scharf getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers der Ester gewonnen. Derselbe bildete ein fast farb- und geruchloses Oel, das auch beim stärkeren Abkühlen nicht fest wurde. In Wasser ist er fast unlöslich, leicht löst er sich in Alkohol und Aether. In verdünnter Salz- und Schwefel-Säure löst er sich unter gelinder Selbsterwärmung.

Das Chlorplatinat des Esters, $(C_{10}H_{13}NO_2)_2 H_2 Pt Cl_6 \cdot H_2O$, scheidet sich aus wässrig-alkoholischer Lösung in gelben, kleinen Nadeln aus, die unscharf bei $155-157^\circ$ schmelzen. Bei Anwendung eines entsprechenden Ueberschusses von Acetylchlorid und beim Erwärmen auf dem Wasserbade bildet sich höchst wahrscheinlich auch der Diacetylerster des Dimethylolpicolins, doch wurde von demselben nur ein Chlorplatinat erhalten.

Mit der Bildung des Dibenzoyl- und Monoacetyl-Esters ist der Beweis für die Alkoholnatur des Dimethylolpicolins erbracht; es erübrigt noch, die Stellung der beiden Hydroxylgruppen sicher ausfindig zu machen. Mit Sicherheit ist bis jetzt nur festgestellt, dass bei der Entstehung des Monomethylolderivats ein Wasserstoffatom des Methyls durch die Gruppe $CH_2.OH$ ersetzt wird¹⁾. Bei der Bildung des Dimethylol-picolins könnte nun eine zweite $CH_2.OH$ -Gruppe nochmals in die Seitenkette oder aber in den Pyridinkern eintreten. Darüber musste die Oxydation entscheidenden Aufschluss geben. Im ersteren Fall musste Picolinsäure entstehen, während im letzteren eine zweibasische Säure hätte erhalten werden müssen.

Oxydirt man das Dimethylolpicolin in wässriger Lösung mit der entsprechenden Menge von Kaliumpermanganat, so entsteht in glatter Weise Picolinsäure, welche sowohl für sich, als auch durch ihr charakteristisches Kupfersalz identificirt wurde.

Es wurde ferner versucht, durch Oxydation mit Chromtrioxyd die Carbinolreste in Aldehydgruppen überzuführen, was indessen nicht gelang. Wird die Base in schwefelsaurer Lösung mit so viel Chromtrioxyd behandelt, als erforderlich erscheint, um eine Carbinolgruppe zu oxydiren, so bleibt ein Theil der Base unverändert, und es entstehen Picolin- und Ameisen-Säure; nimmt man doppelt so viel Chromtrioxyd, so entstehen dieselben Producte, nur bleibt fast keine Base unverändert.

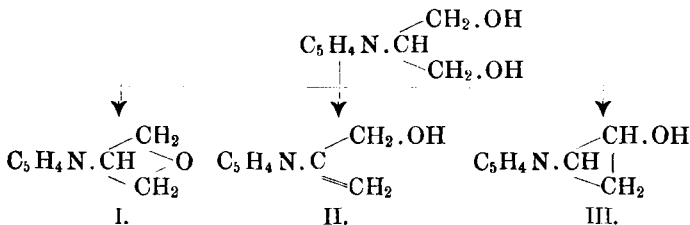
Jedenfalls ist durch die Oxydation festgestellt, dass bei der Einwirkung von Formaldehyd auf α -Picolin bei höherer Temperatur die beiden $CH_2.OH$ -Gruppen in das Methyl eingetreten sind, also hauptsächlich ein Dimethylol- α -picolin entstanden ist.

Methenmethylol- α -Picolin.

Wie schon erwähnt, tritt beim Destilliren des Dimethylolpicolins im Vacuum Wasserabspaltung ein, und man erhält eine neue Base, nämlich Methenmethylolpicolin. Die Abspaltung des Wassers konnte

¹⁾ Ladenburg, Ann. d. Chem. 301, 124.

nach drei verschiedenen Weisen stattfinden, sodass sich die im Nachstehenden mit I, II und III bezeichneten Verbindungen bildeten:



Am nächsten lag die Annahme, dass hierbei eine Substanz mit äthylenoxydähnlicher Sauerstoffbindung entstehe, wie dies Formel I veranschaulicht. Allein dies ist nicht der Fall, sondern die neue Base zeigt alle Eigenschaften, wie sie die Formel II verlangt, welche zu obiger Bezeichnung Anlass gab. Die Bildung einer Verbindung mit dem Trimethylenring, wie in Formel III veranschaulicht ist, war schon von vornherein unwahrscheinlich, ausserdem sprechen die Eigenschaften der neuen Base dagegen.

Wird das Dimethylpicolin bei 10—12 mm Druck der Destillation unterworfen, so geht, wenn das Quecksilberggefäss des Thermometers in die Flüssigkeit taucht, bei 170—177°, wenn es sich aber nur im Dampf befindet, bei 135—140° eine farblose Flüssigkeit über. Durch Auflösen in wasser- und alkohol-freiem Aether und Trocknen der ätherischen Lösung mit metallischem Natrium wurde das Destillat gereinigt. Nach dem Verdunsten des Aethers gaben die Analysen Zahlen, welche auf das Methenmethylpicolin stimmen. Dasselbe bildet ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel, welches beim Abkühlen auf —20° nicht fest wird. In Alkohol und Wasser ist es leicht löslich. Im Gegensatz zum Dimethylpicolin löst es sich auch in Aether leicht auf. Die wässrige Lösung wirkt nicht auf Curcumapapier, bläut aber kräftig Lakmuspapier. In Säuren löst es sich unter Selbsterwärmung und Bildung von Salzen auf.

Das Chlorhydrat, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{HCl}$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung in farblosen, durchsichtigen Täfelchen aus, die luftbeständig sind. Es schmilzt bei 131—132°, und ist in kaltem Alkohol mässig, in heissem leicht löslich; auch in Wasser löst es sich leicht. Wird es mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.10 zwei Stunden lang gekocht, so tritt keine Veränderung ein.

Das Quecksilberdoppelsalz, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot 6\text{HgCl}_2$, bildet warzig verwachsene Kryställchen, die bei 176—177° schmelzen und in kaltem Wasser ziemlich schwer, aber leicht in heissem löslich sind.

Das Chlorplatinat, $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, bildet lebhaft glänzende, schiefe Prismen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser

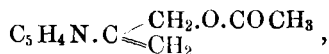
sich lösen und unlöslich in Alkohol sind. Bei etwa 170° zersetzt es sich.

Das Chloraurat, $C_8H_9NO \cdot HAuCl_4$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung in ziemlich grossen, rhombischen Blättchen von lebhaftem Glanz aus. Es beginnt bei 125° zu schmelzen, ist aber erst bei 131° klar geschmolzen. In kaltem Wasser ist es mässig, in Alkohol leicht löslich.

Das Pikrat, $C_8H_9NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird beim Umkrystallisieren aus Essigester in durchsichtigen, gelben Prismen oder büschelig verwachsenen Nadeln erhalten, die bei 110—111° schmelzen. In Wasser und Alkohol ist es bei gewöhnlicher Temperatur mässig, bei höherer leicht löslich; schwieriger löst es sich in Essigester und fast garnicht in Aether.

Da weder das salzsaure Salz, noch das Chlorplatinat und Chloraurat beim längeren Kochen mit Salzsäure verändert werden, so kann die neue Base keine äthylenoxydähnliche Sauerstoffbindung enthalten, weil diese hierbei voraussichtlich hätte gesprengt werden müssen. Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe geht aus der Bildung eines Essigsäure- und eines Benzoësäure-Esters der Base hervor.

Den Essigsäureester des Methenmethylpicolins erhielten wir bei dem Versuche, aus dem Dimethylderivat durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid Wasser abzuspalten, um zum wirklichen Anhydrid der Base zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde Dimethylpicolin mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid zwei Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht, die Hauptmenge des unveränderten Anhydrids und der gebildeten Essigsäure im Vacuum abdestillirt und die letzten Reste derselben durch Schütteln der ätherischen Lösung des Destillationsrückstandes mit Sodalösung weggenommen. Die mit Pottasche getrocknete, ätherische Lösung hinterliess dann nach dem Verdunsten des Aethers ein neutrales, leicht bewegliches Oel, welches den Essigsäureester des Methenmethylpicolins,



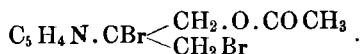
darstellt. In Wasser ist er nur sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Bei einem Druck von 13 mm siedet er zwischen 140° und 144° (Quecksilbergfäss in der Flüssigkeit). Er besitzt einen eigenthümlichen, an das Essigsäureanhydrid erinnernden Geruch. Mit Platinchlorwasserstoffsäure liefert er ein in rhombischen Blättchen krystallisirendes Salz, $(C_5H_4N \cdot C \begin{array}{l} \leq CH_2 \cdot O \cdot COCH_3 \\ \leq CH_2 \end{array})_2 H_2PtCl_6$, das bei 159—161° schmilzt.

In verdünnter Salzsäure löst sich der Ester unter Selbsterwärmung. Wird diese Lösung abgedampft, so entweicht Essigsäure, und

man erhält die charakteristischen Krystalle des bei 131—132° schmelzenden, salzsauren Methenmethylpicolins, woraus die freie Base leicht gewonnen werden kann. Auf diesem Wege lässt sich das Methenmethylpicolin am besten aus dem Dimethylpicolin darstellen.

Die schwefelsaure Lösung des Acetylestere entfärbt Kaliumpermanganat und Brom sofort, was als Beweis für das Vorhandensein einer Kohlenstoffdoppelbindung anzusehen ist. Eine schwefelsaure Lösung von Dimethylpicolin entfärbt Kaliumpermanganat erst nach einigen Minuten.

Dibrom-acetyl-methenmethylpicolin,



Versetzt man den Acetyler in Chloroformlösung mit der entsprechenden Menge von Brom, gleichfalls in Chloroform gelöst, so wird dasselbe unter Selbsterwärmung gebunden, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt, und es entsteht das Bromadditionsproduct des Estere. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch gleicher Volumentheile Alkohol und Aether erhält man es in Form glänzender, durchsichtiger Prismen, die bei 89—90° schmelzen.

Benzoyler, $C_5H_4N.C \begin{cases} CH_2.O.CO C_6H_5 \\ CH_2 \end{cases}$. Derselbe wird erhalten bei der Behandlung des Methenmethylpicolins mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann. Aus einem Gemisch von Alkohol und Aether scheidet er sich in fächerig und büschelig verwachsenen, flachen Prismen oder radial verwachsenen Nadelchen ab. Er schmilzt bei 60—61°, löst sich leicht in Aether und Essigester, weniger leicht in absolutem Alkohol und ist unlöslich in Wasser. Von Salzsäure wird er leicht zersetzt, besonders von kochender. Er wird dabei glatt in Benzoësäure und Methenmethylpicolin gespalten.

Aus dem eben beschriebenen Verhalten des Methenmethylpicolins folgt, dass die Wasserabspaltung aus dem Dimethylpicolin sowohl bei der Destillation im Vacuum als auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gemäss der Constitutionsformel, welche wir dem Methenmethylpicolin zuerkennen, stattfindet. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich aber nicht die freie Base, sondern ihr Acetyler.

Demnach zeigt das Dimethylpicolin beim Destilliren im Vacuum ein ähnliches Verhalten wie das Monomethylpicolin beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck, welches dabei in Wasser und Vinylpyridin zerfällt¹⁾.

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte 22, 2583 [1889].

Ausführlichere Mittheilungen werden seinerzeit an anderem Orte folgen¹⁾. Schliesslich sei noch erwähnt, dass Hr. E. Zirngibl gemeinsam mit dem Einen von uns neuerdings aus dem Reactionsproduct von Formylaldehyd auf α -Picolin auch das krystallisirte Trimethylolpicolin isolirte, und dass sich bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dimethylolpicolin bei höherer Temperatur interessante Resultate ergaben, worüber wir nach Abschluss der Versuche berichten werden.

München, den 14. Februar 1904.

Gasanalytisches Labor. der techn. Hochschule.

114. J. W. Brühl: Metallorganische Synthesen der Acylcampher.

(Eingegangen am 15. Februar 1904.)

Inhalt: I. Synthesen mittels Natrium. II. Magnesiumorganische Synthesen der Acylcampher. III. Zinkorganische Synthesen von Acylcamphern. IV. Einwirkung von Magnesium und Essigester auf *o,o*-Dibrom- und *o,o*-Dijod-Campher. V. Einwirkung von Magnesium und Essigester auf Bromformylcampher.

I. Synthesen mittels Natrium.

Lässt man nach der Claisen'schen Methode, welche zu dem Formylcampher (Oxymethylencampher) geführt hat²⁾, an Stelle von Alkylformiaten Alkylacetate in irgend einem neutralen Medium auf Campher und Natrium einwirken, so erhält man nur in Spuren eine alkalilösliche, flüssige Verbindung (Acetylcampher), welche die für alle Acylcampher charakteristischen Farbreactionen mit Eisenchlorid liefert.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn Natriumcampher mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetyl-Chlorid, resp. -Bromid zusammengebracht wird — also nach dem Verfahren, durch welches Forster³⁾ zu dem Benzoylcampher gelangte. Aber wieder ist die Ausbeute eine so minimale, dass an eine praktische Darstellung des Acetylcamphers nicht gedacht werden kann.

Weshalb auf keinem dieser Wege, von denen der eine so leicht zu dem Oxymethylencampher und der andere, wenn auch in spärlicherer Ausbeute, zu dem Benzoylcampher geführt hatte, der Acetyl-

¹⁾ Vergl. auch: J. Richard, Dissertation, Techn. Hochschule München, 1904.

²⁾ L. Claisen, Ann. d. Chem. 281, 314 [1894].

³⁾ M. O. Forster, Proceed. chem. Soc. 17, 167, 257 [1901]; Journ.