

gewisse Menge von Säuren abscheiden ließ. Diese stellten ein Gemisch von den beiden, oben beschriebenen Säuren dar.

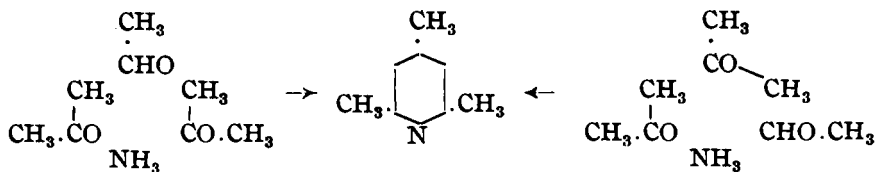
Demzufolge bilden sich bei der Oxydation der Base aus dem Pikrat vom Schmp. 159–160° zwei Säuren. Die in heißem Wasser schwer lösliche Säure vom Schmp. 237° ist die 4-Methyl-pyridin-dicarbonensäure, die zweite vom Schmp. 242°, die Pyridin-tricarbonensäure. Die Eigenschaften der letzteren Säure fallen mit denen der Berberonsäure oder Pyridin-2.4.5-tricarbonensäure zusammen. Für Berberonsäure gibt Weidel¹³⁾ folgende Eigenschaften an: Trikline Prismen die bei 242° schmelzen; enthält 2 Mol. Krystallwasser, in heißem Wasser leicht löslich, gibt mit Eisenvitriol eine hellrote Färbung. Demnach hat die Säure vom Schmp. 237° die Struktur der 4-Methyl-pyridin-2.5-dicarbonensäure, und die Base ist das 2.4.5-Trimethyl-pyridin.

83. M. P. Oparina: Kondensation der Gemische von Aldehyden und Ketonen mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd als Kontaksubstanz.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Moskauer Techn. Hochschule.]
(Eingegangen am 24. Dezember 1930.)

Durch Kondensation von Aldehyden mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd als Kontaksubstanz wurden in unserem Laboratorium bereits viele Pyridin-Homologe¹⁾ und auch das Pyridin²⁾ selbst synthetisiert. Die Ausbeuten an Pyridin bei diesem Verfahren sind die besten im Verhältnis zu anderen synthetischen Darstellungsmethoden dieser Base. Viele, auf diese Weise dargestellte Pyridinbasen wurden auch aus Gemischen von Steinkohlenteer-Basen abgeschieden (vergl. die voranstehende Abhandlung). Es war deshalb interessant, auf analoge Weise auch solche Lutidine zu synthetisieren, wie das 2.4- und das 2.6-Dimethyl-pyridin, welche als Hauptbestandteile der Lutidin-Fractionen aus dem Steinkohlenteer erscheinen, sich aber bei Kondensations-Reaktionen von Aldehyden mit Ammoniak nicht bilden.

Von Tschitschibabin und Panjutin³⁾ wurde schon vor längerer Zeit die Kondensation von Gemischen des Acetons und des Acetaldehyds mit Ammoniak unter dem Einfluß von Aluminiumoxyd geprüft, doch wurden diese Versuche nur mit einem großen Überschuß an Aceton ausgeführt, und dabei wurde nur das 2.4.6-Trimethyl-pyridin abgeschieden, das sich gemäß den folgenden Reaktionen bilden kann:

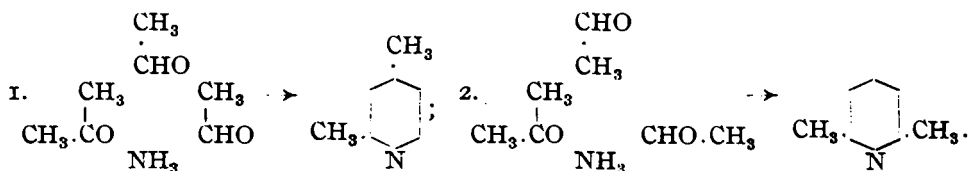


¹³⁾ B. 12, 410 [1879].

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 54, 402, 411, 413, 428 [1923]; Journ. prakt. Chem. [2] 107, 129, 132 [1924]; Tschitschibabin u. Oparina, Journ. prakt. Chem. [2] 107, 145.

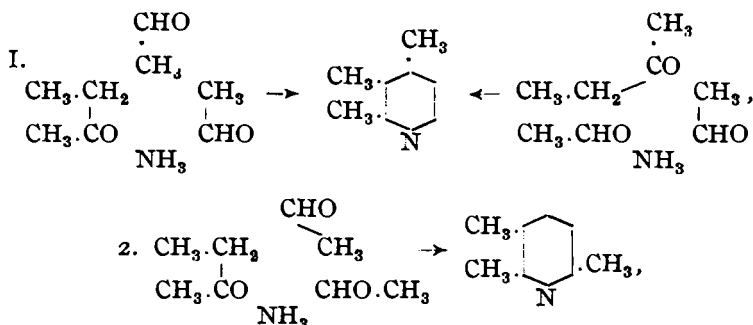
²⁾ Tschitschibabin u. M. Oparina, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 54, 61 [1923]; Journ. prakt. Chem. [2] 107, 154. ³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 703 [1915].

Bei der Reaktion von 2 Mol. Acetaldehyd mit 1 Mol. Aceton kann man jedoch die gleichzeitige Bildung von 2.4-Dimethyl-pyridin und von 2.6-Dimethyl-pyridin erwarten:



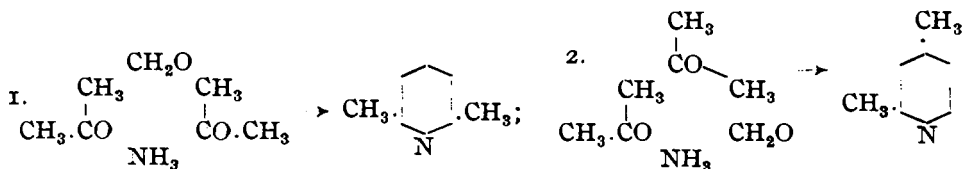
Der einzige, von mir mit kleinen Mengen des Ausgangsproduktes durchgeführte Versuch zeigte, daß wenn Aldehyd und Keton in den den obigen Gleichungen entsprechenden relativen Mengen verwendet werden, sich als Hauptprodukt das 2.4-Dimethyl-pyridin bildet. Das 2.6-Dimethyl-pyridin ließ sich dagegen nicht nachweisen; es bildet sich mithin hier entweder überhaupt nicht oder nur in unbedeutenden Mengen.

Bei der Kondensation von 1 Mol. Methyl-äthyl-keton mit 2 Mol. Acetaldehyd können das 2.3.4-Trimethyl-pyridin und das 2.3.6-Trimethyl-pyridin entstehen:



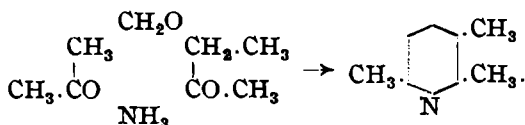
jedoch wurde auch hier als Hauptprodukt das 2.3.4-Trimethyl-pyridin isoliert, während die Gegenwart von 2.3.6-Trimethyl-pyridin nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Kondensation von 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Aceton mit Ammoniak ergibt als Hauptprodukt das 2.6-Dimethyl-pyridin und in kleineren Mengen das 2.4-Dimethyl-pyridin, gemäß den Gleichungen:

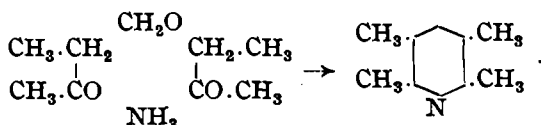


Durch Kondensation eines Gemisches von Aceton, Methyl-äthyl-keton und Formaldehyd mit Ammoniak wurde das 2.3.6-Trimethyl-

pyridin dargestellt, welches von mir auch aus Steinkohlen-Urteer ab-
geschieden wurde (vergl. die voranstehende Abhandlung):



Außerdem wurde aus dem Reaktionsgemisch in kleiner Menge noch
eine Base $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$ isoliert, die sich auch bei der Einwirkung von Me-
thyljodid auf 3.5-Dimethyl-pyridin nach Ladenburg bildet. Die Ent-
stehung dieser Base kann durch Kondensation von 2 Mol. Methyl-äthyl-
keton mit 1 Mol. Formaldehyd in Gegenwart von 1 Mol. Ammoniak
erklärt werden:



Ein vorläufiger Versuch zur Kondensation von 2 Mol. Methyl-äthyl-
keton mit 1 Mol. Formaldehyd (+ NH_3) ergab in der Tat dieses 2.3.5.6-
Tetramethyl-pyridin als Hauptprodukt, doch bildet sich dabei auch
eine andere Base; die Reaktion wurde bis jetzt nicht genauer untersucht
und die Konstitution der Basen nicht durch Oxydation sichergestellt.

Das 2.3.4-Trimethyl-pyridin, welches sich durch Kondensation von
1 Mol. Methyl-äthyl-keton mit 2 Mol. Acetaldehyd gewinnen läßt, wurde
schon früher von Guareschi⁴⁾ aus dem Kondensationsprodukt von Methyl-
acetyl-aceton mit Cyan-essigsäure-ester und Ammoniak dargestellt. Das sich
hierbei zunächst bildende 2-Oxy-3-cyan-4.5.6-trimethyl-pyridin liefert
dann bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub das 2.3.4-Trimethyl-
pyridin. Für den Vergleich wurde diese Base von mir nach Guareschi
synthetisiert; die Eigenschaften der beiden Basen, wie auch die Schmelz-
punkte ihrer Pikrate, Chloroplatinate und Chloraurate bewiesen ihre Iden-
tität.

Da die Destillation der Cyanverbindung mit Zinkstaub nur sehr schlechte
Ausbeuten an 2.3.4-Trimethyl-pyridin gibt, so wurde die Darstellung wie
folgt abgeändert: Das 2-Oxy-3-cyan-4.5.6-trimethyl-pyridin wurde
durch Verseifung und gleichzeitige Abspaltung von Kohlendioxyd in das
2-Oxy-4.5.6-trimethyl-pyridin übergeführt. Durch Einwirkung von
 PCl_5 auf diese Verbindung wurde das 2-Chlor-4.5.6-trimethyl-pyridin
erhalten und das letztere dann durch Reduzieren mit Jodwasserstoffsäure
in das 2.3.4-Trimethyl-pyridin übergeführt.

Durch Oxydation des nach Guareschi dargestellten Trimethyl-
pyridins mit Chamäleon wurde die α -Carbo-cinchomeronsäure, d. h. die
Pyridin-2.3.4-tricarbonsäure, erhalten. Als Oxydations-Zwischenpro-
dukt trat hierbei die 2-Methyl-pyridin-3.4-dicarbonsäure auf, die
schon von O. Mumm⁵⁾ beschrieben worden ist.

⁴⁾ C. 1900, I 1161.

⁵⁾ B. 50, 1568 [1917].

Durch Oxydation des Trimethyl-pyridins mit Salpetersäure wurde eine Säure gewonnen, die bei der Destillation mit Kalk β -Picolin lieferte. Außerdem wurde bei einem Oxydationsversuch des Trimethyl-pyridins mit Chamäleon in einer Menge, die für die Bildung der Methyl-pyridin-dicarbonsäure berechnet war, aus dem Oxydationsprodukt die 4-Methyl-pyridin-2,3-dicarbonsäure oder Lepidinsäure abgeschieden. Diese Ergebnisse bestätigen die Struktur der Base als 2,3,4-Trimethyl-pyridin.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation eines Gemisches von 1 Mol. Aceton und 2 Mol. Acetaldehyd mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd.

Für die Reaktion wurde Paraldehyd verwendet und die Kondensation bei 340–350° durchgeführt. In 1 Stde. wurden 25 g des Gemisches durch ein kupfernes, mit dem Katalysator gefülltes Rohr hindurchgeleitet. Das Ammoniak wurde im Überschuß angewandt, so daß die aus dem Rohr austretenden Gase stark nach Ammoniak rochen.

Das Aluminiumoxyd wurde, wie bei früheren Versuchen, aus dem durch Fällung von Alaun-Lösungen mit Ammoniak erhaltenen Aluminiumhydroxyd zubereitet. Das Hydroxyd wurde vielmals durch Dekantieren ausgewaschen, dann 2 Wochen bei 30–35° getrocknet und schließlich schwach erhitzt. Die erhaltenen Aluminiumoxyd-Stückchen sollen beim Reiben nicht leicht in Pulver zerfallen.

Im ganzen wurden 100 g des Gemisches (40 g Aceton und 60 g Paraldehyd) durchgeleitet. Die aus ihrer salzsauren Lösung mit Alkali abgeschiedenen Basen wurden mit Hilfe eines Dephlegmators gut fraktioniert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

- | | |
|---------------------|--------------------------|
| 1) 135–145°... 3 g. | 4) 160–170°... 2 g. |
| 2) 145–150°... 5 g. | 5) 170–200°... 11 g. |
| 3) 150–160°... 3 g. | 6) Höher siedende Basen. |

Die Fraktion 135–145° gab auf Zusatz einer heißen alkohol. Lösung von 2 g Pikrinsäure einen Niederschlag von in Alkohol schwer löslichen Nadeln. Nach dem Umkrystallisieren schmolzen diese bei 181° und gaben mit dem 2,4-Dimethyl-pyridin-Pikrat keine Schmelzpunkts-Depression. Die zweite Fällung der Mutterlauge mit 2 g Pikrinsäure führte zu einem schwer trennbaren Gemisch von Pikraten.

Die Fraktionen 145–150° und 150–160° gaben bei der Fällung mit 5 g Pikrinsäure in heißer alkohol. Lösung ebenfalls das 2,4-Dimethyl-pyridin-Pikrat. Die zweite Fällung mit 5 g Pikrinsäure ergab ein Pikrat vom Schmp. 145–146° in gut ausgebildeten Nadeln. Der Schmelzpunkt veränderte sich nicht bei 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol; doch wurden beim Umlösen aus Aceton zweierlei Krystalle erhalten: 1. als Hauptprodukt das 2,4-Dimethyl-pyridin-Pikrat und 2. in kleiner Menge ein augenscheinlich nicht einheitliches Produkt.

Die Fraktion 160–170° lieferte ein schwer trennbares Gemisch von Pikraten.

Kondensation von 2 Mol. Aceton und 1 Mol. Formaldehyd mit Ammoniak.

Bei 330–340° wurden 100 g Aceton und 20 g 30-proz. Formalin durch das Kontakt-Rohr hindurchgeleitet mit der Geschwindigkeit von 30 g des

Gemisches pro Stunde. Ammoniak war im Überschuß vorhanden. Beim Fraktionieren der von neutralen Produkten getrennten Basen wurden folgende Fraktionen erhalten:

- | | |
|---------------------|--------------------|
| 1) bis 130°....3 g, | 3) 142—160°...3 g. |
| 2) 130—142°...8 g, | 4) 160—200°...2 g. |

Der bedeutende, aus höher siedenden Basen bestehende Rückstand wurde nicht destilliert.

Als die Fraktion bis 130° mit der Hälfte der theoret. Menge Pikrinsäure in alkohol. Lösung versetzt wurde, fiel ein bei 163—164° schmelzendes Pikrat aus, das mit dem α, α' -(2.6-)Dimethyl-pyridin-Pikrat keine Schmelzpunkts-Depression gab; nach dem Umlösen aus Alkohol: kleine, undurchsichtige Prismen, die sich am Licht bräunen. Die freie Base riecht nach α, α' -Dimethyl-pyridin. Die zweite Fällung mit Pikrinsäure ergab dasselbe Pikrat.

Fraktion 130—142°: Die beiden Fällungen (wie oben) bestanden ebenfalls aus α, α' -Dimethyl-pyridin-Pikrat.

Auch die Fraktion 142—160° ergab α, α' -Dimethyl-pyridin-Pikrat.

Fraktion 160—200°: Die erste Fällung mit der Hälfte der theoretischen Menge Pikrinsäure lieferte Nadeln vom Schmp. 170—178°, welche nach dem Umkrystallisieren bei 180—181° schmolzen. Eine Mischprobe mit α, γ -(2.4-)Dimethyl-pyridin-Pikrat gab keine Schmelzpunkts-Depression. Auch der Geruch der beiden Basen war ein ähnlicher.

Kondensation von 1 Mol. Aceton, 1 Mol. Methyl-äthyl-keton und 1 Mol. Formaldehyd mit Ammoniak.

Es kamen 72 g Methyl-äthyl-keton, 58 g Aceton und 100 g 30-proz. Formalin zur Anwendung. Kondensations-Temperatur: 330—340°, Geschwindigkeit 40 g in 1 Stde., Ammoniak im Überschuß. Die von neutralen Produkten getrennten Basen gaben beim Destillieren unter Benutzung eines Dephlegmators folgende Fraktionen:

- | | |
|---------------------|--------------------|
| 1) bis 145°....1 g, | 4) 165—180°...6 g. |
| 2) 145—155°...2 g, | 5) 180—195°...2 g. |
| 3) 155—165°...4 g, | 6) 195—205°...3 g. |

Die höher siedenden Basen wurden nicht fraktioniert.

Die Fraktion bis 145° gab mit Pikrinsäure in alkohol. Lösung keinen Niederschlag.

Fraktion 145—155°: Die erste Hälfte der Pikrinsäure fällt ein dem Aussehen nach nicht einheitliches Gemisch. Bei der zweiten Krystallisation fielen zuerst Nadeln, dann Prismen aus. Die durch Aufschlännen abgetrennten und dann umkrystallisierten Prismen schmolzen bei 146° und gaben keine Schmelzpunkts-Depression mit dem Pikrat des 2.3.6-Tri-methyl-pyridins, welches aus Steinkohlenteer abgeschieden worden war (vergl. die voranstehende Abhandlung).

Die Fraktion 165—180° ergab dasselbe Pikrat.

Die Fraktion 180—195° lieferte ein Pikrat vom Schmp. 168—170°, welches nach dem Umlösen bei 171—172° schmolz und keine Schmelzpunkts-Depression mit dem Pikrat der Base $C_9H_{13}N$ gab, die man nach der Methode

von Ladenburg aus Methyljodid und 3,5-Dimethyl-pyridin⁶⁾ erhält und der die Struktur des 2,3,5,6-Tetramethyl-pyridins zugeschrieben werden kann. Diese Base bildete sich, wie ein vorläufiger Versuch zeigte, als Hauptprodukt aus 2 Mol. Methyl-äthyl-keton und 1 Mol. Formaldehyd.

Kondensation von 1 Mol. Methyl-äthyl-keton und 2 Mol. Acetaldehyd mit Ammoniak.

Versuch I: Es wurden 100 g eines Gemisches von 55 g Acetaldehyd und 45 g Methyl-äthyl-keton (+ NH₃) durch das Reaktionsrohr durchgeleitet. Kondensations-Temperatur: 330–340°, Geschwindigkeit 30 g in 1 Stde. Die von neutralen Produkten getrennten Basen gaben folgende Fraktionen:

1) — bis 150° . . . 2 g, 2) 150–185° . . . 4 g, 3) 185–200° . . . 12 g.

Die Fraktion 185–200° lieferte bei der Fällung mit der Hälfte der theoretischen Menge Pikrinsäure 9 g Pikrat, welches nach dem Umlösen bei 164,5° schmolz und keine Schmelzpunkts-Depression mit dem Pikrat des nach Guareschi erhaltenen 2,3,4-Trimethyl-pyridins aufwies. Das Aussehen der Krystalle, der Geruch der Basen, die Schmelzpunkte der Chloroplatinate und der Chloraurate waren ebenfalls identisch.

Versuch II: An Stelle des Acetaldehyds wurde Paraldehyd verwendet. Die sonstigen Bedingungen waren dieselben wie bei dem ersten Versuch. In Anwendung kamen 180 g Methyl-äthyl-keton und 220 g Paraldehyd. Beim Destillieren der Basen wurden folgende Fraktionen aufgesammelt:

1) 160–172° . . . 15 g, 3) 185–200° . . . 42 g.
2) 172–185° . . . 15 g, 4) 200–230° . . . 26 g.

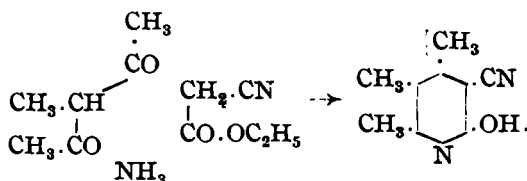
Die Fraktion 185–200° gab mit der ersten Hälfte der Pikrinsäure reines 2,3,4-Trimethyl-pyridin-Pikrat. Die zweite Hälfte Pikrinsäure fällte ein ölförmiges Pikrat, welches im Laufe eines Tages erstarrte, aus dem aber nur eine kleine Menge Aldehyd-kollidin-Pikrat zu isolieren war.

Die Fraktionen 172–185° und 200–230° gaben bei fraktionierten Fällungen kleine Mengen desselben Pikrats.

Bei der Kondensation eines Gemisches von Methyl-äthyl-keton und Crotonaldehyd wurde dieselbe Base erhalten.

Darstellung des 2,3,4-Trimethyl-pyridins nach Guareschi.

Bei der Reaktion des Methyl-acetyl-acetons mit Cyan-essigsäure-ester in wäßrigem Ammoniak unter den von Guareschi⁷⁾ angegebenen Bedingungen wird ein Produkt erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus 80-proz. Essigsäure oder aus Alkohol bei 304–305° schmilzt. Gemäß der Reaktionsgleichung und nach seiner Zusammensetzung stellt es das 2-Oxy-3-cyan-4,5,6-trimethyl-pyridin dar:



6) Oparina, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 2005 [1929].

7) C. **1900**, I 1161; Atti R. Accad. Torino **1899**, 34, 39.

Bei der Destillation dieses Produktes mit Zinkstaub wurde in sehr kleiner Menge eine Base erhalten, aus der nur mühsam das Pikrat vom Schmp. 164.5° zu gewinnen war. Hauptsächlich bildeten sich dabei hochsiedende Stoffe. Das Produkt wurde deshalb auf andere Weise in das Trimethyl-pyridin umgewandelt.

Darstellung des 2-Oxy-4.5.6-trimethyl-pyridins: 2 g Nitril vom Schmp. $304-305^{\circ}$ wurden in einem Gemisch von 15 ccm Schwefelsäure mit 8 ccm Wasser gelöst und bis zum Sieden erwärmt; dabei entwickelte sich die theoretische Menge Kohlensäure. Nach dem Verdünnen mit 3 Vol. Wasser wurde die Lösung mit Natriumbicarbonat neutralisiert; hierbei schied sich ein pulverförmiger, krystallinischer Niederschlag ab, der bei 252° schmolz. Die Schmelztemperatur veränderte sich nicht beim Umlösen aus Wasser und aus Alkohol, woraus sich das Produkt ebenfalls in sehr kleinen Krystallen abschied. Die Substanz sublimiert leicht unter vermindertem Druck, ohne zu schmelzen; die dabei erhaltenen Nadelchen schmolzen bei derselben Temperatur. In verd. Kalilauge lösen sie sich auf. Beim Versetzen dieser Lösungen mit starker Kalilauge fallen glänzende Schuppen des Kaliumsalzes aus. Mit Eisenchlorid-Lösung gibt die Substanz eine rote Färbung.

0.2064 g Sbst.: 0.5322 g CO_2 , 0.1540 g H_2O . — 0.1522 g Sbst.: 0.3892 g CO_2 , 0.1126 g H_2O . — 0.1132 g Sbst.: 10.4 ccm N (19° , 748 mm). — 0.1082 g Sbst.: 9.7 ccm N (22° , 766 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. C 70.03, H 8.03, N 10.23.
Gef. „ 69.73, 70.29, „ 8.21, 8.29, „ 10.38, 10.16.

Das Oxy-trimethyl-pyridin wird bei der Destillation mit Zinkstaub zum 2.3.4-Trimethyl-pyridin reduziert; die Ausbeuten sind hierbei etwas besser als aus dem Cyanderivat; wesentlich größere Ausbeuten werden bei Reduktion des aus der Oxyverbindung dargestellten Chlor-trimethyl-pyridins erhalten: 5 g der sublimierten, bei 252° schmelzenden Oxyverbindung wurden in einem kleinen Kolben mit 8 g Phosphorpentachlorid vermischt und bei 130° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zerlegt, mit Soda gesättigt und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Die aus dem Destillat mit Äther extrahierte und in der ätherischen Lösung getrocknete Substanz siedete nach dem Abdestillieren des Äthers unter 20 mm Druck bei $117-120^{\circ}$. Die Ausbeute an 2-Chlor-3-cyan-4.5.6-trimethyl-pyridin betrug 3 g; Schmp. $45-46^{\circ}$. Für die endgültige Reinigung wurde die Substanz in ätherischer Lösung mit einer ebenfalls ätherischen Lösung von Pikrinsäure gefällt. Das dabei erhaltene Pikrat stellte Prismen vom Schmp. 105° dar. Die aus dem Pikrat durch Ätznatron ausgeschiedene Base siedete unter 20 mm Druck bei $118-119^{\circ}$ und schmolz bei 49° .

0.2016 g Sbst.: 0.1838 g AgCl. — 0.1632 g Sbst.: 0.1486 g AgCl.
 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NCl}$. Ber. Cl 22.73. Gef. Cl 22.54, 22.52.

Die Reduktion der Chlorverbindung zum 2.3.4-Trimethyl-pyridin wurde mit Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127.9° bei 180° oder mit Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub bei 40° ausgeführt; z. B.: 5.5 g der Chlorverbindung wurden mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure versetzt; nach Zusatz von 6 g Zinkstaub blieb das Gemisch zunächst 24 Stdn. stehen. Dann wurden nochmals 6 g Zinkstaub und 10 ccm Jodwasserstoffsäure zugesetzt. Nach weiterem 12-stdg. Stehen wurde das Reaktionsprodukt mit Ätznatron über-

sättigt, die Base mit Äther extrahiert und mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure bis zum Aufhören der Bildung eines Niederschlages versetzt. Von diesem wurden ungefähr 9 g, d. h. 72% d. Th., erhalten. Bei anderen Versuchen waren die Ausbeuten etwas kleiner (40–50%). Aus der ätherischen Mutterlauge fielen nach dem Einengen Prismen vom Pikrat der unveränderten Chlorverbindung aus. Das erste, nach dem Umkrystallisieren bei 164.5° schmelzende Pikrat war das Pikrat des 2.3.4-Trimethyl-pyridins.

0.1370 g Sbst.: 20 ccm N (23°, 751 mm). — 0.1146 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 746 mm).
 $C_8H_{11}N$, $C_4H_3N_3O_7$. Ber. N 16.00. Gef. N 16.17, 16.14.

Das Chloroplatinat der Base enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 259°.

0.1212 g Sbst.: 0.0360 g Pt.

$(C_8H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.88. Gef. Pt 29.70.

Das Chloraurat schmilzt bei 182–183°.

15.805 mg Sbst.: 6.780 mg Au.

$(C_8H_{11}N, HCl)AuCl_3$. Ber. Au 42.77. Gef. Au 42.89.

Die aus dem Pikrat ausgeschiedene Base siedete bei 192–193° und hatte das spezif. Gewicht $d_4^{20} = 0.9698$ und $d_4^{15} = 0.9566$.

0.1128 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 740 mm).

$C_8H_{11}N$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.64.

Oxydation des 2.3.4-Trimethyl-pyridins: Für die Oxydation wurden 1.9 g Base und die theoretische Menge Chamäleon in 5-proz. Lösung verwendet. Nach dem Stehen über Nacht hatte sich viel Mangandioxyd ausgeschieden. Dann wurde das Gemisch 6 Stdn. auf einem Wasserbade erwärmt. Die durch Zutropfen von Alkohol entfärbte Lösung wurde durch Erwärmen auf einem Wasserbade bis auf 10 ccm eingedampft, dann stark mit Essigsäure angesäuert und mit Kupferacetat-Lösung gefällt. Das ausgeschiedene blaue Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung der Säure fast bis zur Trockne eingedampft; beim Erkalten schied sich ein krystallinischer Niederschlag aus. Die aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umgelösten Krystalle bildeten bei 249° schmelzende Prismen mit leichtem grünlichem Stich; sie enthalten $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . An umkrystallisierter Säure wurden 0.5 g erhalten.

0.3060 g Sbst.: 0.0340 g Verlust bei 115–125°.

$C_8H_9NO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 11.30. Gef. H_2O 11.43.

Für die α -Carbo-cinchomeronsäure sind in der Literatur derselbe Schmelzpunkt, dasselbe Aussehen und derselbe Wasser-Gehalt angegeben.

Auch das Äquivalent der Säure entspricht der obigen Formel.

0.1040 g Sbst.: 13.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lösung.

$C_8H_9NO_6 + 1\frac{1}{4}H_2O$. Ber. Äquiv. 79.33. Gef. Äquiv. 80.00.

Beim Destillieren mit Kalk zerfällt die Säure unter Bildung von Pyridin.

Der Trimethylester, der durch Einwirkung von Diazo-methan auf die Säure in ätherischer Lösung erhalten wurde, schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 101–102°. Eine Probe des Esters der Säure, die durch Oxydation von Cinchonin erhalten worden war, hatte dieselben Eigenschaften und auch den gleichen Schmelzpunkt.

Aus der Mutterlauge nach dem Absaugen des obigen blauen Kupfersalzes wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Lösung nach dem Abfiltrieren des Kupfersulfids bis zur Trockne eingedampft, dann

mit Wasser versetzt und mit Silbernitrat-Lösung ausgefällt. Der dabei entstandene voluminöse Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Abfiltrieren des Silbersulfids wurde die Lösung mit Tierkohle gekocht und fast bis zur Trockne eingedampft. Beim Erkalten fielen dann weiße Nadelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unscharf zwischen 260—268° schmolzen und keine Färbung mit Eisenvitriol gaben. Dementsprechend enthält die Säure kein Carboxyl in α -Stellung. Bei der trocknen Destillation mit Kalk lieferte die Tricarbonsäure α -Picolin, das durch Überführung in das charakteristische Pikrat identifiziert wurde.

0.0654 g Subst. verbrauchten zum Neutralisieren 7.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.
 $C_8H_7NO_4$. Ber. Äquiv. 90.5. Gef. Äquiv. 90.02.

Die Säure enthält kein Krystallwasser. Beim Erwärmen im Vakuum geht sie in ihr Anhydrid über, welches dabei sublimiert. Es schmilzt bei 118—119°.

Die 2-Methyl-pyridin-3.4-dicarbonensäure ist bereits von O. Mumm¹⁾ erhalten worden. Nach Angaben dieses Verfassers schmilzt sie unscharf etwa um 260° und das Anhydrid bei 92°. Doch auch das von mir nach Mumm aus der Säure durch Erwärmen mit Acetanhydrid dargestellte Anhydrid schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 118—119°. Beim Aufbewahren an der Luft absorbiert das Anhydrid Wasserdämpfe und schmilzt dann sogar bei 250° noch nicht.

Durch 12-stdg. Erhitzen des 2.3.4-Trimethyl-pyridins mit dem doppelten Volumen 30-proz. Formalin-Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 160° wurde ein Produkt erhalten, aus welchem durch Erwärmen mit Salpetersäure vom spezif. Gewicht 1.4 auf dem Wasserbade eine Säure entstand, die nach dem Umlösen aus Wasser bei 216—217° schmolz. Beim Destillieren dieser Säure mit Kalk bildete sich eine nach β -Picolin riechende Base, deren Pikrat mit dem β -Picolin-Pikrat keine Schmelzpunkts-Depression gab. Die beiden Pikrate schmolzen bei 150°.

0.0748 g der Säure verbrauchten beim Titrieren 8.06 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.
 $C_8H_7NO_4$. Ber. Äquiv. 90.5. Gef. Äquiv. 93.1.

Mit Eisenvitriol gibt die Säure eine rote Färbung; dementsprechend hat sie die Struktur der 3-Methyl-pyridin-2.4-dicarbonensäure.

Bei einem Oxydations-Versuch mit Chamäleon in der Menge, die nur auf die Oxydation bis zur Methyl-pyridin-dicarbonensäure berechnet war, wurde aus den Mutterlaugen nach dem Abscheiden der Tricarbonsäure noch die Lepidinsäure oder 4-Methyl-pyridin-2.3-dicarbonensäure vom Schmp. 190° isoliert; diese lieferte beim Destillieren mit Kalk γ -Picolin, welches durch Überführung in das Pikrat identifiziert wurde (Schmp. der Mischproben). Eine Lepidinsäure, die von mir durch Oxydieren von Lepidin erhalten worden war, schmolz ebenfalls bei 190°.

Alle diese Ergebnisse beweisen, daß die Base das 2.3.4-Trimethyl-pyridin ist, welches nach der oben beschriebenen Methode ziemlich bequem dargestellt werden kann.

Ich danke Hrn. Prof. A. E. Tschitschibabin für sein Interesse und für die guten Ratschläge, die er mir während dieser Arbeit gegeben hat.