gewöhnlichen Aether. In der Kälte reagiren beide Körper nicht auf einander, aber schon bei der Wärme der Hand tritt eine lebhaft gleichmäßige Entwicklung von Phosphorwasserstoff ein und der Aether wird quantitativ in Jodäthyl und Wasser gespalten.

Untersuchungen über die Basen der Pyridin- und Chinolinreihe.

I. Ueber die Synthese des Picolins;

von *Adolf Baeyer*.

Die Natur der Reihe von Basen, deren Anfangsglied das Pyridin ist, ist noch in Dunkel gehüllt, weil alle Versuche, auf analytischem Wege durch Abspaltung einfachere Abkömmlinge darzustellen, gescheitert sind, und es eben so wenig möglich gewesen ist, diese Körper durch Synthese aus einfacheren Elementen aufzubauen. Es sind zwar von Perkin und Chapman zwei Reactionen aufgefunden, bei denen Pyridin entsteht; aber die Menge der dabei gebildeten Base ist so gering, daß es gewagt erscheinen muß, daraus Schlüsse auf die Constitution derselben zu ziehen. Diefß gilt besonders von der Beobachtung, welche Chapman *) gemacht hat, daß salpetersaures Amyl bei der Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure Spuren von Pyridin giebt. Auf dem Papiere erscheint die Gleichung :

zwar glatt; bedenkt man aber, wie viel Möglichkeiten es für

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. VI, 329.

den Austritt des Wasserstoffs und den Eintritt des Stickstoffs in die Kohlenstoffkette giebt, und wie wenig der wirkliche Verlauf der Reaction dieser Gleichung entspricht, so muß man vornherein darauf verzichten, irgend welche Folgerungen daraus zu ziehen. Etwas mehr Licht wirft die Perkin'sche Reaction auf das Pyridin, obgleich sich auch hierbei die Base nur in ganz geringen Quantitäten bildet. Perkin*) fand, daß Azodinaphtyldiamin, in alkoholischer Lösung mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt, aufser Ammoniak, Naphtylamin und Naphtyldiamin regelmäsig eine kleine Menge von Pyridin bildet. Hiernach wird es sehr wahrscheinlich, daß das Pyridin ein Stück der Benzolkette enthält, eine Annahme, die in einer von Körner mitgetheilten Formel ihren einfachsten Ausdruck erhält :

Wenn diese Formel wirklich die Constitution des Pyridins ausdrückt, kann man sich vorstellen, daß dasselbe bei der trockenen Destillation auf ähnliche Weise gebildet werden kann, wie das Benzol selbst, und daß es vielleicht gelingen wird, in derselben Weise, wie Berthelot durch Glühen von Acetylen Benzol dargestellt hat, so auch durch Erhitzen von Acetylen oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen mit Stickstoff oder Oxyden des Stickstoffs die Basen der Pyridinreihe zusammenzusetzen. Andererseits weist aber das reichliche Vorkommen der Picolinbasen im Dippel'schen Oel und in den Destillationsproducten des Cinchonins darauf hin, daß in

*) Diese Annalen CXXXVII, 359.

den thierischen Substanzen und in den Alkaloïden Gruppen enthalten sind, die in einer einfacheren und näheren Beziehung zu ihnen stehen. Dieser Gedanke hat die nachstehende Untersuchung veranlaßt, die in der That den Beweis liefert, daß eine im thierischen Körper in mannigfachen Formen vorhandene Substanz, das Glycerin, als Muttersubstanz des Picolins betrachtet werden kann. Der Weg, der vom Glycerin zu dem Picolin führt, geht durch einen wasserstoffärmeren Aldehyd, das Acroleïn, hindurch, und die folgende Untersuchung über das Collidin wird zeigen, daß auch diese dem Picolin homologe Substanz einem homologen Aldehyde ihre Entstehung verdankt. Man kann daher die Basen der Picolinreihe als Ammoniakderivate wasserstoffärmerer Aldehyde ansehen, und vielleicht auch so die Entstehung der nahe verwandten Alkaloïde der Chinarinden erklären.

Darstellung des Picolins aus Acroleïnammoniak.

Hübner und Geuther*) beobachteten 1859, daß das Acroleïnammoniak in höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle flüchtige, ölförmige, basische Producte liefert. Claus**) fand ferner 1862, daß dieses basische Product aus einem in Wasser löslichen bei 140 bis 150° siedenden Theil, und aus einem anderen unlöslichen, über 200° siedenden besteht. In einer 1864 publicirten Untersuchung „über eine neue durch Destillation des Acroleïnammoniaks gewonnene Base“ ist Claus***) von seiner ersten Ansicht wieder abgegangen, und hat das ganze, von 100 bis 200° übergehende ölige Destillat als aus einer einzigen Base bestehend betrachtet, der er die Formel C_6H_9NO zuschreibt.

*) Diese Annalen CXIV, 45.

**) Dasselbst, Suppl.-Bd. II, 134.

***) Diese Annalen CXXX, 185.

Aus dem Folgenden wird sich ergeben, daß die erste Beobachtung von Claus vollständig richtig ist. Es bildet sich in der That bei der Destillation des Acroleinammoniaks eine in Wasser lösliche, im unreinen Zustande bis 150° übergehende Base, die nichts anderes als Picolin ist, und daneben ein hoch siedendes, in Wasser unlösliches basisches Product, über dessen Natur man noch im Unklaren ist.

Das Acrolein wurdenach der von Hübner und Geuther a. a. O. S. 35 angegebenen Methode dargestellt, die auch bei größeren Mengen, als die Verfasser vorschreiben, gute Resultate giebt. Die sich entwickelnden Acroleindämpfe wurden nach Claus' Vorgang direct in wässeriges Ammoniak eingeleitet und die Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Die harte braune Masse wurde dann in Mengen von 2 bis 300 Grm. in einer kupfernen Retorte erhitzt, bis bei einer dem Glühen nahen Temperatur nichts mehr überging. In der Retorte bleibt dabei eine voluminöse Kohle zurück, während eine wässrige Flüssigkeit und ein sehr unangenehm riechendes Oel überdestillirt. Das ganze Destillat wird nun mit überhitztem Dampf noch einmal übergetrieben, bis das von Oeltropfen begleitete wässrige Product nicht mehr durch einen Zusatz von concentrirter Natronlauge getrübt wird. Das Oel wird darauf abgehoben, die wässrige Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt und mit einem Ueberschuß von chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure im Verhältniß von 1 : 2 längere Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wird ein Ueberschuß von concentrirter Natronlauge hinzugefügt, wobei sich eine beträchtliche Schicht von Oel auf die Oberfläche erhebt, und dann die ganze Flüssigkeit mit überhitztem Wasserdampf destillirt, bis das jetzt von Oeltropfen freie wässrige Destillat nicht mehr von Natronlauge getrübt wird. Bei dieser Operation werden alle Substanzen mit Ausnahme von Picolin

und Ammoniak zerstört, und man erhält daher, wenn man der Vorsicht halber noch einmal mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, mit Natronlauge versetzt und überdestillirt, eine wässerige Flüssigkeit, die neben Picolin nur noch Ammoniak enthält. Aetzkali scheidet hieraus ein Oel ab, das, durch längeres Stehen über mehrfach erneuertem trockenem Kali getrocknet, aus beinahe reinem Picolin besteht.

Das bei der ersten Rectification des durch trockene Destillation von Acroloinammoniak gewonnenen Productes erhaltene Oel ist die Substanz, welche Claus untersucht hat. Es besteht aus einer in Wasser unlöslichen Base, aus einer basischen Schwefelverbindung, welche von der schwefligen Säure herrührt, die nach der Claus'schen Methode immer mit dem Acrolein zugleich in das Ammoniak übergeht, und aus einer beträchtlichen Menge von Picolin. Man kann dieses letztere leicht gewinnen, wenn man das Oel mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, wodurch die anderen Substanzen zerstört werden.

Das so gewonnene Picolin fängt bei 132° zu sieden an, bei 150° ist der größte Theil überdestillirt, der letzte Rest geht bis 165° über. Da Picolin bei 135° siedet, lag die Vermuthung nahe, daß diese letzte Portion aus der homologen Base, dem Lutidin, bestehen könnte. Eine Analyse derselben zeigte aber, daß dieß nicht der Fall ist.

0,2036 Grm. Substanz gaben 0,5800 CO₂ und 0,1587 H₂O.

	C ₆ H ₇ N	C ₇ H ₉ N	gefunden
C	77,4	78,5	77,7
H	7,5	8,4	8,6.

Nach diesen Zahlen zu urtheilen enthält die zwischen 150 und 165° übergehende Flüssigkeit eine wasserstoffreichere Base neben Picolin; die Natur derselben konnte aber nicht festgestellt werden, weil die Menge zu gering war.

Die Reinigung der Basen aus der Picolinreihe gelingt bekanntlich viel besser durch Umkrystallisiren der Platinsalze, als durch fractionirte Destillation. Es wurde daher die zwischen 132 und 150° übergehende Flüssigkeit in das Platinsalz verwandelt und dieß aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt. Das Salz, welches in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich ist, schied sich in kurzen dicken Prismen von der Farbe des sauren chromsauren Kali's ab und verlor nach zweistündigem Trocknen bei 120° 2,48 pC. Krystallwasser. Das getrocknete Salz enthielt 24,7 pC. C, 2,79 pC. H und 32,8 pC. Pt, während das Platinsalz des Picolins 33 pC. Pt, 24 pC. C und 2,67 pC. H erfordert. Beim zweiten Umkrystallisiren schieden sich ähnliche, aber länger gestreckte Krystalle aus, die folgende Zahlen gaben :

Die Krystalle wurden 24 Stunden im Exsiccator getrocknet, dann zerrieben und 3 Stunden auf 120° erhitzt. 0,3144 Grm. verloren hierbei 0,0091 H₂O, entsprechend 2,9 pC. Krystallwasser. Die Formel (C₆H₅NCI₃)₂Pt + H₂O verlangt 2,9 pC.

0,3152 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,2791 CO₂ und 0,0828 H₂O.

0,3053 Grm. derselben Substanz gaben 0,1000 Pt.

Die Formel (C₆H₅NCI₃)₂Pt verlangt :

	berechnet	gefunden
C	24,06	24,15
H	2,67	2,9
Pt	33,0	32,8.

Herr Dr. Groth, welcher die Güte gehabt hat, die Form dieser Krystalle zu bestimmen, beschreibt sie folgendermaßen :

„*Krystallsystem monoklinisch.*

Axenverhältniß (Klinodiag. : Makrodiag. :

Verticale) :

$$a:b:c = 0,9089 : 1 : 0,6641$$

$$\gamma = 81^{\circ}7'.$$

Kurze schiefe Prismen $p = \infty P$, deren scharfe Kante durch die Symmetrieebene $b = \infty P \infty$ abgestumpft ist; am Ende die Basis $c = OP$ und als schmale Abstumpfung der hinteren scharfen Combinationskanten $OP : \infty P$, das Octaëder $o = P$. Gemessen wurden :

$$p : p = 96^{\circ}10'$$

$$p : c = 96^{\circ}36'$$

$$c : o = 132^{\circ}17'$$

$$p : o = 131^{\circ}7'.$$

Zuweilen Zwillingsverwachsungen nach ∞P mit unregelmäßiger Zwillingsgrenze.“

Beim dritten Umkrystallisiren wurden Krystalle erhalten, die einen anderen Habitus hatten und mehr in die Länge gezogenen rhombischen Tafeln glichen. Bei der Analyse zeigte sich auch, daß sie kein Krystallwasser enthielten. Leider wurde versäumt, ihre Form zu bestimmen, und später gelang es trotz mehrfacher Versuche nicht, sie wieder zu erhalten.

Diese Krystalle verloren beim Erhitzen auf 120° kein Wasser.

0,2011 Grm. Substanz gaben 0,0658 Pt.

Die Formel $(C_6H_8NCl_3)_2Pt$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Pt	33,0	32,7.

Zur Darstellung des Goldsalzes wurde die durch Schwefelwasserstoff von Platin befreite Lösung des reinen Platinsalzes mit Goldchlorid versetzt. Ist die Lösung concentrirt, so scheidet sich das Goldsalz in feinen gelben Nadeln ab, die beim Umkrystallisiren sehr lange dünne, schön gelb gefärbte Nadeln geben. Das Goldsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und enthält kein Krystallwasser.

0,2011 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,0920 Au.

Die Formel $C_6H_8NCl_4Au$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Au	45,5	45,5.

Besonders charakteristisch für das Picolin ist die Bildung des von Anderson beschriebenen Platinopicolins, und hierin stimmt das Picolin aus Acroleinammoniak vollständig mit dem aus den Producten der trockenen Destillation anderer Materialien gewonnenen überein. Beim Kochen einer wässerigen Lösung des Platinsalzes scheidet sich ein schwerer körniger hellgelber Niederschlag ab, dessen Menge sich bei längerem Sieden der Flüssigkeit vermehrt. Wie aus folgender Analyse hervorgeht, ist dieß salzsaures Platinopicolin.

Das von der heißen Flüssigkeit abfiltrirte und mit heißem Wasser ausgewaschene Salz verlor nach 2 stündigem Trocknen bei 120° Nichts an Gewicht.

0,2255 Grm. Substanz gaben 0,0837 Pt.

Die Formel $(C_6H_7N)_2Cl_4Pt$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Pt	37,6	37,1.

Aus der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten schöne gelbe Nadeln ab, die das Doppelsalz der beiden Platinsalze sind. Sie enthalten kein Krystallwasser und gaben nach dem Trocknen bei 120° :

0,1031 Grm. Substanz 0,0368 Pt.

Die Formel $(C_6H_8NCl, C_6H_7N)Cl_4Pt$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Pt	35,1	35,6.

Das aus Acroleinammoniak gewonnene Picolin stimmt also in allen Eigenschaften mit der Base aus dem Knochenöl überein und scheint damit identisch zu sein. Um die letzten Zweifel hierüber zu heben, wäre es nur noch nöthig, die Krystallformen des Platinsalzes der Knochenölbasis zu bestimmen.

Das in Wasser unlösliche Oel, welches bei der Destillation des Acroleinammoniaks entsteht, ist nicht weiter unter-

sucht worden, da es durch einen Zufall zum größten Theil verloren ging. Nach Claus' Beschreibung ist es ein bei ziemlich hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedendes basisches Oel, das sich an der Luft bräunt. Diefes stimmt mit den Eigenschaften überein, welche Anderson von dem durch Einwirkung von Natrium auf Picolin erhaltenen isomeren Parapicolin angiebt, und Claus' Analysen des Platinsalzes scheinen eine weitere Bestätigung dafür zu geben, da er gefunden hat, daß die Salze der bei 150 bis 200° und bei 100 bis 150° übergehenden Portionen dieselbe Zusammensetzung zeigen, wie das Picolinplatinchlorid. Bei näherer Betrachtung sieht man aber, daß, wenn das Oel auch Parapicolin gewesen ist, Claus doch nicht das Platinsalz desselben untersucht haben kann. Das Parapicolinsalz ist nämlich nach Anderson in Wasser unlöslich, und Claus hat nicht die Base direct mit Platinchlorid vereinigt, sondern erst das salzsaurer Salz aus Aetheralkohol umkrystallisirt, dann mit Platinchlorid gefällt, das Platinsalz mit heißem Wasser behandelt, vom Ungelösten abfiltrirt und die Lösung zum Krystallisiren gebracht. Alles Parapicolin mußte hiernach in dem ungelösten Rückstand bleiben, und die Krystalle, welche Claus als unregelmäßige Octaëder beschreibt, sind wahrscheinlich nur Picolinplatinsalz gewesen. Das Oel, welches auf dem Destillat des Acroleinammoniaks schwimmt, enthält nämlich, wie schon oben angegeben, beträchtliche Mengen von Picolin. Destillirt man dieses, wie Claus es gethan, so geht bis 150° ziemlich reines Picolin über, ein Theil der Base folgt aber erst bei einer noch höheren Temperatur, da sie von höher siedenden Substanzen hartnäckig zurückgehalten wird. Möglicherweise ist es übrigens auch, daß die Base, welche sich beim Destilliren zersetzt, dabei Picolin liefert, so daß auch die bei sehr hoher Temperatur übergehenden Producte diesen Körper enthalten können. Hiernach ist es wahrscheinlich,

dafs die beiden Platinsalze, welche Claus aus der von 100 bis 150° und aus der von 150 bis 200° siedenden Fraction dargestellt hat, nichts anderes als Picolinplatinsalz gewesen sind, welches er aus den anderen Verunreinigungen herauskrystallisirt hat, und damit verschwindet jeder Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Natur des höher siedenden Oeles.

Picolin aus Tribromallyl.

Erwärmt man Tribromallyl mit alkoholischem Ammoniak gelinde, so bekommt man nach Simpson eine Base, welche er Dibromallylamin genannt hat. Treibt man die Erhitzung jedoch weiter, so wird der ganze Bromgehalt als Bromwasserstoff abgeschieden und man bekommt Picolin :

Tribromallyl wurde mit dem sechsfachen Volumen alkoholischer Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Nach 8stündigem Erwärmen auf 120° war die Flüssigkeit braun geworden und es hatte sich eine beträchtliche Menge von Bromammonium abgeschieden. Dieselben Röhren wurden nun noch 3 Tage lang auf 250° erhitzt, wodurch die Menge des Bromammoniums noch etwas vermehrt und die Farbe der Flüssigkeit in Dunkelbraun verwandelt wurde. Die letztere wurde darauf vom Bromammonium abgegossen, mit Salzsäure versetzt und zur Trockne abgedampft. Die erhaltene Salzmasse wurde ferner mit Alkohol ausgezogen, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der in Wasser gelöste Rückstand mit Natronlauge versetzt, wodurch ein braunes Oel abgeschieden wurde. Bei der Destillation der ganzen Flüssigkeit mit überhitztem Wasserdampf ging eine wässrige Lösung von Basen und einige Oeltropfen über, während in der Retorte ein braunes Harz zurückblieb. Um das Oel zu zerstören, wurde das ganze Destillat mit chromsaurem Kali

und Schwefelsäure längere Zeit gekocht, dann Natronlauge zugesetzt und mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Aus der so erhaltenen klaren wässerigen Flüssigkeit scheidet Kali ein Oel ab, das mit festem Kalihydrat getrocknet schon sehr niedrig zu sieden beginnt und aus einem Gemische von Aethylamin und Picolin besteht. Das Aethylamin, welches durch die Einwirkung von Bromammonium auf Alkohol gebildet wird, führt trotz seines niedrigen Siedepunktes einen ziemlich großen Verlust an Picolin herbei, da es bei der Destillation einen Theil desselben mit hinübernimmt; man muß deshalb beim Erhitzen des Tribromallyls mit Ammoniak die Temperatur nicht zu hoch steigen lassen.

Die zwischen 132 und 150° übergehende Portion gab beim Versetzen mit Salzsäure und Platinchlorid ein Salz, das beim ersten Umkrystallisiren Krystallkörner lieferte. Diese Körner enthielten 1,86 pC. Krystallwasser und im getrockneten Zustande 32,4 pC. Pt.

Beim zweiten Umkrystallisiren bildeten sich lange feine Nadeln, die kein Krystallwasser enthielten und dieselbe Zusammensetzung zeigten, wie das noch nicht ganz reine Picolinplatinsalz aus Acroleinammoniak.

0,2683 Grm. Substanz gaben 0,0878 Pt.

0,2861 Grm. gaben 0,2600 CO₂ und 0,0778 H₂O.

berechnet	gefunden	
	aus Acroleinammoniak einmal umkrystallisirt	aus Tribromallyl
C 24,1	24,7	24,8
H 2,7	2,8	3,0
Pt 33,0	32,8	32,7.

Leider war die Menge des Salzes zu gering, um es weiter zu reinigen.

Die Eigenschaften des aus Tribromallyl gewonnenen Picolins stimmen, soweit bei der geringen Menge des Materials eine Vergleichung möglich war, mit dem aus Acrolein-

ammoniak dargestellten überein. Nur ist das äußere Ansehen der Platinsalze ein verschiedenes; das aus Tribromallyl krystallisirt in Nadeln, während das aus Acroleinammoniak gedrungenere Formen zeigt. Diefs beruht wahrscheinlich aber nur auf einer Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Mutterlaugen, die einen großen Einfluss auf die Formen des Picolinplatinchlorids ausübt.

Nach den angeführten Thatsachen erscheint es in hohem Grade wahrscheinlich, dass das synthetisch dargestellte Picolin mit dem aus dem Dippel'schen Oele, dem Steinkohlentheer und den Destillationsproducten bituminöser Schiefer gewonnenen identisch ist. Um die letzten Zweifel hierüber zu heben, wäre es nur noch nöthig, die Krystallformen der aus verschiedenen Quellen herstammenden Platinsalze mit einander zu vergleichen.

Zur Erklärung der Constitution des Picolins liefert die synthetische Darstellung desselben noch keine genügenden Anhaltspunkte, da die Natur der intermediären Producte, des Acroleinammoniaks und des Dibromallylamins, noch nicht hinreichend festgestellt ist, und man nicht einmal daraus ersehen kann, in welcher Weise die Homologie des Picolins mit dem Pyridin aufzufassen ist. Da ferner die analytischen Versuche, welche man mit diesen Basen angestellt hat, bisher keine Resultate gegeben haben, so wird man weiteres experimentelles Material herbeischaffen müssen, um sich ein bestimmtes Urtheil über ihre Constitution bilden zu können.

Die Darstellung des Picolins geschieht besser durch Destillation des Acroleinammoniaks, als durch Behandeln des Tribromallyls mit alkoholischem Ammoniak, weil das Material billiger und die Ausbeute größer ist.

Vielleicht ist diese Methode sogar der Gewinnung aus dem Dippel'schen Oele vorzuziehen, weil man durch sie gleich beinahe reines Picolin erhält, während man bei der

Verarbeitung des basischen Thieröls die mühsame Trennung der Base von ihren Homologen vorzunehmen hat.

Da das Acroleinammoniak beim Erhitzen Picolin giebt, so ist auch anzunehmen, daß Acroleindämpfe und Ammoniak beim Zusammentreffen in hoher Temperatur diese Base erzeugen. Diese Bedingung ist nun erfüllt, wenn fetthaltige thierische Materien trocken destillirt werden, und es kann daher ein Theil des Picolins im Dippel'schen Oele einen solchen Ursprung haben. Der grösste Theil der Knochenölbasen stammt aber jedenfalls von der leimgebenden Substanz selbst her, die für sich destillirt beträchtliche Mengen derselben liefert. Es ergibt sich daraus, daß die leimgebende Substanz sich beim Erhitzen ähnlich verhält, wie das Acroleinammoniak, und es wird der Gedanke nahe gelegt, daß beide Körper auch in ihrer Constitution eine gewisse Aehnlichkeit besitzen könnten. Eine Vergleichung der äusseren Eigenschaften bestätigt diese Vermuthung; das Acroleinammoniak sieht im getrockneten Zustande wirklich dem Leim ähnlich und verhält sich auch gegen Wasser beinahe eben so. Es zeigt ferner die Eigenschaft zu gelatiniren, und ich wüßte keine künstlich dargestellte Substanz zu nennen, welche so grofse Aehnlichkeit mit den eiweis- und leimartigen Materien zeigte, wie dieser Körper. Diese Beziehungen gewinnen noch an Interesse, wenn man sich daran erinnert, daß nach Hunt's *) Bemerkung der Leim die Zusammensetzung einer Amidoverbindung des Zuckers besitzt, wie folgende Gleichung zeigt :

Wenn nun die Zusammensetzung dieses Körpers auch nicht so einfach sein dürfte und wegen des Auftretens von aromatischen Substanzen unter seinen Zersetzungsproducten

*) Gerhardt's Traité IV, 508.

gewisse Beziehungen zwischen ihm und dem Benzol angenommen werden müssen, so ist das Zusammentreffen dieser Umstände doch zu auffallend, um nicht bemerkt zu werden. Dieß wird noch deutlicher, wenn man die Bildung des Acroleinammoniaks bis auf das Glycerin zurückführt.

Glycerin

Acroleinammoniak

Zucker

Hunt'sche Formel des Leims.

Der Geruch nach verbranntem Horn, der beim Erhitzen der leimgebenden Substanzen und des Acroleinammoniaks auftritt, ist wahrscheinlich immer mit der Bildung von Basen aus der Picolinreihe verbunden. Untersucht man die Natur der übrigen Verbindungen, welche in höherer Temperatur diesen Geruch verbreiten, so findet sich meist der Stickstoff mit einer Kohlenwasserstoffgruppe verbunden, während außerdem noch Sauerstoff im Molecul vorhanden ist. Dieß scheint also die allgemeinste Bedingung für die Bildung dieser Basen beim Erhitzen organischer Substanzen zu sein.

Schließlich sage ich Herrn Dr. Ulrich meinen Dank für die eifrige Unterstützung, welche er mir bei diesen Arbeiten gewährt hat.

II. Ueber das Aldehyd-Collidin;

von *E. Ador* und *Adolf Baeyer*.

Liebig und Wöhler beobachteten zuerst das Auftreten einer flüchtigen Base beim Erhitzen von stickstoffhaltigen Aldehydverbindungen. Sie bekamen beim Erhitzen von Trigensäure*) und beim Destilliren von Thialdin**) über

*) Diese Annalen LIX, 296 (1846).

**) Dasselbst LXI, 1 (1847).