Synthetische Versuche in der Chininreihe I. Synthese des β -Collidins

von

L. Ruzicka und V. Fornasir.

(16. IV. 19.)

Die Molekel der Chinaalkaloide lässt sich nach verschiedenen Methoden in zwei Gruppen von Spaltstücken abbauen: in γ -Chinolinderivate und 3, 4-substituierte Piperidin- bzw. Pyridin-abkömmlinge. Diese Verbindungen waren für die Konstitutionsaufklärung der Chinaalkaloide von grosser Bedeutung und in den letzten Jahren ist es *P. Rabe*¹⁾ und seinen Mitarbeitern gelungen, aus zweien solcher Abbauprodukte wieder ein hydriertes Chinaalkaloid aufzubauen und zwar nach einer Methode, die voraussichtlich auch eine analoge partielle Synthese des Chinins gestatten wird²⁾. Zur Orientierung sei dieser gewissermassen umkehrbare Prozess des Ab- und Aufbaus schematisch angedeutet:

Von den erwähnten beiden Gruppen der Abbauprodukte sind für synthetische Zwecke verwendbare Verbindungen nur in der Chinolinreihe künstlich gewonnen worden, wobei präparativ

¹⁾ *P. Rabe und Kindler*, B. **51**, 1360 (1918) und die vorhergehenden Mitteilungen.

²⁾ Eine weitere derartige Methode wurde kürzlich von *A. Kaufmann* in der diesjährigen Winterversammlung der schweiz. chem. Gesellschaft bekannt gegeben.

hauptsächlich die Herstellung der Chinolin- γ -carbonsäuren durch *A. Kaufmann*¹⁾ in Betracht kommt. Eine Synthese von Verbindungen der zweiten Art (z. B. vom Typus des Merochinens) ist noch nicht gelungen und dürfte auf beträchtliche Hindernisse stossen²⁾; die Einführung der Vinylgruppe in die verlangte Stellung bildet dabei die Hauptschwierigkeit. Leichter zu bewerkstelligen wäre wohl die Herstellung der entsprechenden Dihydroverbindungen vom Typus des Cincholoipons (Dihydromerochinens), und die bisher auf diesem Gebiete bekannt gewordenen Versuche bewegen sich auch ausschliesslich in der letzteren Richtung. So haben *Wohl*³⁾ und Mitarbeiter in zahlreichen Untersuchungen, ausgehend vom 3-Piperideinaldehyd, zwar die Cincholoiponsäure erhalten können, die Methode liess sich aber nicht zur Alkaloidsynthese verwerten.

Noch weiter zurück liegen Versuche, die auf Veranlassung von *W. Königs*⁴⁾ unternommen wurden, zur Synthese des β -Collidins, eines auf verschiedenen Wegen aus der „zweiten Hälfte“ der Chinaalkaloidmolekel entstehenden Körpers, der von *W. Königs*⁵⁾ als geeignetes Ausgangsmaterial für die Alkaloidsynthese angesehen wurde. Auch diese Arbeiten hatten nicht den gewünschten Erfolg, führten aber zur 4-Methylnicotinsäure, die nun *Rabe* und *Kindler*⁶⁾ durch Umwandlung der Carboxylgruppe in Äthyl nach einer noch unveröffentlichten Methode für die Synthese des β -Collidins verwerten wollen. Letzteres dürfte durch Kondensation

1) Zusammenfassend dargestellt in B. 51, 116 (1918).

2) Vergl. dazu auch *P. Rabe* und *Kindler*, l. c.

3) Hauptsächlich in B. 40, 4679—4730 (1907); B. 42, 627 (1909); B. 43, 3280 (1910).

4) *Byvanck*, B. 31, 798, 2145 (1898); *Königs*, B. 34, 4336 (1901).

5) A. 347, 188 (1906).

6) Angekündigt in B. 51, 1361 (1918).

mit geeigneten Aldehyden ins Homocincholoipon überführbar sein — eine Verbindung, die für den eingangs erwähnten Aufbau der Chinaalkaloide nach *Rabe* geeignet wäre.

Für die Synthese der ungesättigten Chinaalkaloide scheinen alle diese Methoden jedoch unbrauchbar zu sein. Im folgenden möchten wir einen Weg beschreiben, der zur Gewinnung sowohl von Verbindungen des Cincholoipon- wie des Merochinotypus führen dürfte.

*I. Guareschi*¹⁾ erhielt bei der Kondensation von Acetessigester und seiner Monoalkylderivate mit Cyanessigester durch Ammoniak Verbindungen von der Konstitution des Glutaconimids, speziell aus Äthylacetessigester das Kondensationsprodukt der Formel II. Dieses konnten wir durch Verseifen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure ins Methyläthylglutaconimid (IIIa) überführen, welcher Körper auch

¹⁾ Referiert in C. 1896, I. 601 und B. 29, R. 654 (1896).

von *Rogerson* und *Thorpe*¹⁾ aus den gleichen Ausgangsstoffen durch vorhergehende Kondensation mit Natrium und Verseifung des entstehenden Cyanglutaconesters I erhalten wurde. Das Verfahren von *Guareschi* scheint uns das präparativ zuverlässigere zu sein. Das Methyläthylglutaconimid, das auch als 2,6-Dioxy-3-äthyl-4-methylpyridin (2,6-Dioxy- β -collidin) (IIIb) aufgefasst werden kann, wäre nun durch Eliminierung der beiden Sauerstoffatome ins β -Collidin (3-Äthyl-4-methylpyridin VI) überzuführen.

Die Umwandlung des einfachen Glutaconimids (2,6-Dioxy-pyridin) ins Pyridin spielte eine Rolle bei der Aufstellung der Pyridinformel und wurde von *Kekulé*²⁾ mittels der Zinkstaubdestillation durchgeführt. Letztere Methode ergibt jedoch bei diesen Körpern — wie wir uns überzeugten — eine äusserst geringe Ausbeute. Es war daher ein anderer Weg geboten, nämlich die Reduktion des Dichlorprodukts mit Jodwasserstoffsäure, die bei Dioxypyridincarbonsäuren wiederholt angewandt wurde.

Die Chlorierung der Dioxypyridincarbonsäuren wird gewöhnlich nach dem Verfahren von *A. W. Hofmann*³⁾ durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf ca. 220° vorgenommen, da bei gewöhnlichem Druck die Oxygruppen nicht angegriffen werden⁴⁾. *K. Bittner*⁵⁾ zeigte im Falle der Citrazinsäure, dass schon Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf die gleiche Temperatur zur Gewinnung der Dichlorsäure genügt. Bezüglich der Chlorierung der Dioxypyridine selbst ist nur bekannt, dass im 2,6-Dioxypyridin²⁾ bei höherer Temperatur durch Phosphorpentachlorid alle Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden, eine Reaktion, die insofern wenig charakteristisch ist, da sie be-

¹⁾ Soc. **87**, 1685 (1905).

²⁾ *Richter*, Org. Chemie, II. Bd. 844 (1913) 11. Aufl. Genauere Angaben liegen über diese Reaktionen nicht vor.

³⁾ B. **17**, 2681 (1884).

⁴⁾ *Guthzeit* und *Dressel*, A. **262**, 89 (1891).

⁵⁾ B. **35**, 2933 (1902).

kanntlich auch beim einfachen Pyridin eintritt. Analoge Eigenschaften zeigte uns das Dioxy- β -collidin, welches sogar schon bei gewöhnlichem Druck durch Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid in ein Gemisch z. T. zersetzlicher Produkte übergeht. Dieses Verhalten des Dioxy- β -collidins steht in direktem Gegensatz zu dem der an zahlreichen Beispielen untersuchten α -Monooxypyridine, die bei der erwähnten Reaktion das entsprechende Monohalogenprodukt liefern. Die Gewinnung des gesuchten Dichlor- β -collidins (IV) gelang dagegen nur, und zwar in guter Ausbeute, durch Erhitzen des Dioxykörpers mit Phosphoroxychlorid auf 200—210°.

Bei kurzem Erhitzen des Dichlor- β -collidins mit Jodwasserstoffsäure auf 180° wird nur ein Chloratom glatt reduziert und man kann so das Monochlor- β -collidin in reiner Form isolieren; erteilt man diesem die Formel V, so ist ohne weiteres plausibel, dass durch die Nachbarstellung des Äthyls das Chloratom reaktionsträge wird. Durch längeres Behandeln mit Jodwasserstoffsäure gelingt es, auch das zweite Chloratom zu entfernen und in ergiebiger Weise reines β -Collidin zu erhalten, das in seinen Eigenschaften mit dem bisher nur aus den Chinaalkaloiden zugänglichen Produkte übereinstimmt.

Die Arbeit wird in der eingangs geschilderten Richtung fortgesetzt, wobei an Stelle des Äthyls andere Gruppen in obiges Reaktionsschema eingeführt werden sollen, die an geeigneter Stelle der späteren Reaktionsfolge eine Umwandlung ins Vinyl gesfatten. Ferner soll versucht werden, auch die Zwischenprodukte vom Typus III—V für die Synthese zu verwenden; es ist ja bekannt, dass z. B. Chloratome bei der Reduktion vom Pyridin zum Piperidinring miteliminiert werden. Für die letztere Arbeitsrichtung ist es von Bedeutung, dass nach vorläufigen Versuchen die Methylgruppe im Dioxy- β -collidin sehr glatt mit Aldehyden reagiert.

Experimenteller Teil.

Kondensationsversuche mit Äthylacetessigester.

Es wurden einige Versuche unternommen in der Absicht, Monooxyverbindungen vom Typus III herzustellen, zu welchem Zwecke Acetaldehydammoniak oder Cyanacetaldehydacetal anstatt Cyanessigester zur Einwirkung auf Aethylacetessigester gebracht werden sollten. Das noch unbekannte Cyanacetal war

durch Umsetzung von Bromacetal¹⁾ mit Cyankalium in wässrig alkoholischer Lösung entsprechend der Gewinnung des β -Cyanpropionacetals von A. Wohl²⁾ nicht zu erhalten.

Auch zwischen Äthylacetessigsäureamid und Acetaldehydammoniak tritt in wässrig-ammoniakalischer Lösung (also nach den Reaktionsbedingungen von I. Guareschi³⁾) nicht die gewünschte Reaktion ein. Hantzsch³⁾ gibt an, dass bei dem Versuche, äquimolekulare Mengen von Acetessigester, Äthylacetessigester und Acetaldehydammoniak zu kondensieren, der Äthylacetessigester unverändert bleibt und nur Acetessigester in Reaktion tritt. Wir erhitzen Acetaldehydammoniak mit Äthylacetessigester allein längere Zeit auf 100°. Beim Extrahieren des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure und Uebersättigen der letzteren mit Pottasche wird neben viel unverändertem Äthylacetessigester ein Gemisch basischer z. T. harzartiger Reaktionsprodukte erhalten, von denen ein geringer Anteil bei ca. 90° (12 mm) siedet, ohne die Eigenschaften des gesuchten Oxy- β -Collidins aufzuweisen.

Herstellung des 2,6-Dioxy-3-äthyl-4-methyl-5-cyanpyridins.

(1-Äthyl-2-methyl-3-cyan-glutaconimid, Formel II.)

Versuche, bei der Kondensation von Äthylacetessigester mit Cyanacetamid an Stelle von Ammoniak saure Kondensationsmittel (Acetanhydrid oder Chlorzink) anzuwenden, blieben erfolglos. Dagegen konnte durch Erhitzen der beiden Körper in alkoholischer Lösung unter Druck bei 150° in geringer Menge das Ammoniumsalz des Kondensationsproduktes II infolge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser isoliert werden.

Da uns die Originalabhandlungen von I. Guareschi⁴⁾ nicht zugänglich waren und in den Referaten⁵⁾ keine genauen Angaben (hauptsächlich bezüglich Ausbeute) vorliegen, so soll unsere Arbeitsweise bei der Reaktion von Guareschi kurz beschrieben werden.

Nach ca. 6-tägigem Schütteln von Äthylacetessigester mit 4 Teilen konzentrierten Ammoniaks wird vom kristallinisch abgeschiedenen 1-Äthyl-2-aminocrotonsäureester abfiltriert (entsprechend der Hälfte des angewandten Äthylacetessigesters), und zur ammoniakalischen Lösung, die die andere Hälfte des Ausgangsstoffes als Amid enthält, wird die berechnete Menge Cyanessigester⁶⁾ zugegeben, der sich rasch auflöst. Es tritt allmählich Braunfärbung ein und nach 2-3-tägigem Stehen beginnt reichliche

¹⁾ Nach den Angaben von Freundler und Ledru, C. 1905, I. 1219, ist das Bromacetal auch sonst für Austauschreaktionen wenig geeignet.

²⁾ B. 39, 1951 (1906). ³⁾ A. 215, 74 (1882).

⁴⁾ Estr. d. Mem. d. Reale Accad. d. Scienze di Torino, II. 46, 1 (1895).

⁵⁾ C. 1896, I. 601 und B. 29, R. 654 (1896).

⁶⁾ Malonester kondensiert sich nach unseren Versuchen bei analoger Arbeitsweise nicht mit Äthylacetessigester.

Flockenabscheidung, die nach etwa 14 Tagen beendet ist, wobei fast die ganze Lösung erstarrt. Durch Abfiltrieren wird das oben erwähnte Ammoniumsalz vom Smp. ca. 315° ¹⁾ als weisse Krystallmasse erhalten. Durch Verdunsten der Mutterlauge am Dampfbade kann noch ein kleiner Rest des Reaktionsproduktes in weniger reiner Form gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt mindestens 85 %. Beim Behandeln des Ammoniumsalzes mit Salzsäure wird die freie Dioxyverbindung vom Smp. ca. 220° (roh) erhalten.²⁾

Verseifung des 2,6-Dioxy-3-äthyl-4-methyl-5-cyanpyridins (II).

Durch längeres Kochen mit wässriger Natronlauge wird der Körper infolge der Schwerlöslichkeit seines Natriumsalzes nicht angegriffen. Beim Kochen mit viel konzentrierter Salzsäure tritt zuerst Auflösung ein, sobald jedoch das überschüssige Salzsäuregas entwichen ist, scheidet sich wieder der unveränderte Ausgangskörper aus. Sogar mehrstündiges Erhitzen mit der 5fachen Menge konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf 120° greift die Cyangruppe nicht merklich an. Erst vierstündige Behandlung in der gleichen Weise bei 150° bewirkt vollständige Verseifung; in der Bombenröhre ist starker Druck vorhanden und der Inhalt ist völlig in Lösung gegangen. Nach dem Abdampfen der Salzsäure am Wasserbade wird der chlorammoniumhaltige Rückstand mit Chloroform heiss ausgezogen und die gelöste Substanz im Vakuum destilliert, wobei das Destillat erstarrte. Schmelzpunkt sowie Mischprobe mit dem unten beschriebenen Dioxy- β -collidin 175° (III).

Am zweckmässigsten, hauptsächlich beim Arbeiten mit grösseren Mengen, ist die Verseifung mit der ca. 8fachen Menge 48 %iger Bromwasserstoffsäure. Es wurde hiezu das Ammoniumsalz angewandt, wie es direkt bei der Kondensation gewonnen wird. Nach 10stündigem Kochen am Rückflusskühler, wobei allmählich Lösung eintritt, wird die Hauptmenge der überschüssigen Bromwasserstoffsäure abdestilliert und der letzte Anteil im Vakuum bei 80° abgesaugt. Wird hiebei nur kurz erhitzt, so besteht der Rückstand neben Bromammonium aus dem krystallwasserhaltigen Bromwasserstoffsalz des Dioxy- β -collidins, das durch Auskochen

¹⁾ Nach Guareschi ca. 300° .

²⁾ Nach Guareschi 234° .

mit Chloroform gewonnen werden kann und bei 80—81° schmilzt. Beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure oder bei 50° geht es ins wasserfreie Salz über, das bei ca. 165° schmilzt.

0,2351 gr Subst. gaben 0,1905 gr AgBr

$C_8H_{12}O_2NBr$ Ber. Br 34,34 %

Gef. Br 34,47 %

Das wasserfreie Salz ist in Chloroform zu schwer löslich, um bequem in der beschriebenen Weise vom Chlorammonium getrennt werden zu können. Auch durch Wasser kann keine Trennung bewirkt werden, da das Bromwasserstoffsalz zwar in Wasser schwer löslich ist, sich jedoch in der bromammoniumhaltigen Flüssigkeit auflöst. Beim Verarbeiten grösserer Mengen wird der Rückstand nach dem Absaugen der Bromwasserstoffsäure (siehe oben) am besten völlig getrocknet, wonach durch Digerieren mit absolutem Alkohol in der Kälte das Bromwasserstoffsalz des Dioxy- β -collidins extrahiert wird. Um daraus das freie Dioxy- β -collidin zu isolieren, wird nach dem Verdampfen des Alkohols der Rückstand in heissem Wasser gelöst und von etwas Schmieren abfiltriert. Nach dem Erkalten scheidet sich dann das Dioxy- β -collidin direkt aus. Aus der Mutterlauge sowie den erwähnten Schmieren kann durch Destillation im Vakuum der Rest gewonnen werden. Die Ausbeute nähert sich der theoretischen. Das so gewonnene Dioxy- β -collidin besitzt die von *Rogerson* und *Thorpe* (l. c.) beschriebenen Eigenschaften. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 175°. In ganz farblosem Zustand kann es nur erhalten werden, wenn es aus schwach saurer (z. B. salzsaurer) Lösung krystallisiert wird; aus neutraler Lösung wird es schwach gefärbt abgeschieden. Die wässrige Lösung färbt sich beim Stehen blau und wird sowohl durch Zusatz von Säure wie Alkali wieder farblos. In alkoholischer Lösung erzeugt Eisenchlorid eine Violettfärbung. Der freie Dioxykörper ist in Alkohol schwerer löslich als das bromwasserstoffsäure Salz, in Chloroform dagegen ziemlich leicht löslich.

0,1221 gr Subst. gaben 0,2812 gr CO_2 und 0,0802 gr H_2O

0,1339 gr Subst. gaben 0,3089 gr CO_2 und 0,0893 gr H_2O

0,2080 gr Subst. gaben 16,05 cm^3 N_2 (15°, 723 mm)

$C_8H_{11}O_2N$ (III) Ber. C 62,75 H 7,19 N 9,15 %

Gef. „ 62,81, 62,92 „ 7,35, 7,46 „ 8,91 %

Chlorierung des Dioxy- β -collidins (III).

a) Mit Phosphorpentachlorid. 1 Mol des Dioxy- β -collidins wurde mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in einem mit Steig-
röhre versehenen Bombenrohr im Ölbad auf 150° erwärmt und
nach beendigter Salzsäureentwicklung die Reaktion im geschlos-
senen Bombenrohr durch mehrstündiges Erhitzen auf 200—220°
zu Ende geführt. Beim Öffnen der Röhre ist starker Druck be-
merkbar. Der Inhalt wurde auf Eis gegossen, ausgeäthert und
das Reaktionsprodukt im absoluten Vakuum destilliert. Es geht
nur eine kleine Menge eines bei ca. 150° siedenden, hellen, ziem-
lich dünnflüssigen Öles über, das sich schon bei gelindem Er-
wärmen unter Dunkelfärbung zersetzt. Im Destillationskolben
verbleibt ein grosser Rückstand.

0,2403 gr Subst. gaben 9,2 cm³ N₂ (18,5°, 723 mm)

0,2581 gr Subst. gaben 0,6585 gr AgCl

C₈H₆NCly Ber. N 4,7 Cl 60,1 %

Gef. „ 4,1 „ 63,0 %

Es scheint sich also in der Hauptsache ein pentachloriertes
Produkt gebildet zu haben. Ähnlich verlief eine Chlorierung
mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bei gewöhn-
lichem Druck.¹⁾

b) Mit Phosphoroxychlorid. Beim Kochen des Dioxy-
 β -collidins mit Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler tritt all-
mählich Auflösung ein und es scheidet sich unter Schwarzfärbung
etwas kohlige Substanz ab. Nach dem Eingiessen auf Eis kann
kein ätherlösliches Reaktionsprodukt gewonnen werden.

Durch Erhitzen des Dioxy- β -collidins mit der doppelten
Gewichtsmenge Phosphoroxychlorid während 4 Stunden auf 200
bis 210°, wobei sich keine Salzsäure entwickelt, wird in guter
Ausbeute das Dichlor- β -collidin erhalten. Isoliert wurde es durch
Versetzen mit Eis und Ausäthern, wobei nur geringe Mengen
kohligter Substanz ungelöst bleiben. Nach dem Trocknen mit
Pottasche wird die bräunlich gefärbte ätherische Lösung hell und
es setzt sich nochmals etwas dunkles Pulver ab. Das in Äther
gelöste Öl geht beim Destillieren im Vakuum ohne Rückstand
vollständig bei 140° (12 mm) über. Die Menge ist gleich der des

¹⁾ Auch durch Phosphortribromid wurde keine eindeutige Reaktion erzielt.

angewandten Dioxykörpers. Das Dichlor- β -collidin ist ein dünnflüssiges, farbloses Öl von etwas stechendem Geruch; auf die Haut gebracht ruft es Entzündung hervor.

0,1837 gr Subst. gaben 12,7 cm³ N₂ (19°, 731 mm)

0,2665 gr Subst. gaben 18,5 cm³ N₂ (17°, 716 mm)

0,1839 gr Subst. gaben 0,2710 gr AgCl

C₈H₉NCl₂ (IV) Ber. N 7,37 Cl 37,37 %

Gef. „ 7,77, 7,70 „ 37,25 %

Reduktion des Dichlor- β -collidins (IV).

Durch Behandeln mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr tritt in alkoholischer Lösung keine Einwirkung ein, ebensowenig beim Durchleiten von Wasserstoff durch eine mit Platinmohr versetzte kochende Benzollösung der Substanz.

Auch beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure am Wasserbade unter andauerndem Durchleiten von Salzsäuregas bleibt das Dichlor- β -collidin unverändert. Bei längerem Digerieren mit Zinn und konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei 100° tritt zwar Reaktion ein, nach dem etwas tieferen unscharfen Siedepunkt des regenerierten Produkts zu urteilen; die Methode ist aber präparativ ebenso wenig geeignet wie die durch Behandeln mit Zinn und Jodwasserstoffsäure.

Monochlor- β -collidin (V). Bei 3—4stündigem Erhitzen des Dichlor- β -collidins mit der 5-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (Spez. Gew. 1,96) auf 170—180° im Bombenrohr wird viel Jod abgeschieden. Davon wurde abfiltriert und die Lösung mit Pottasche übersättigt und ausgeäthert. Beim Destillieren wird ein farbloses dünnflüssiges nach Pyridin riechendes Öl vom Sdp. 110° (12 mm) erhalten. In einem kleinen Vorlauf konnte durchs Pikrat (siehe unten) etwas β -Collidin nachgewiesen werden.

0,2327 gr Subst. gaben 18,6 cm³ N₂ (14°, 729 mm)

0,2287 gr Subst. gaben 0,2085 gr AgCl

C₈H₁₀NCl (V) Ber. N 9,00 Cl 22,79 %

Gef. „ 9,16 „ 22,54 %

Das Pikrat des in guter Ausbeute entstandenen Monochlor- β -collidins ist in kaltem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei ca. 110°.

Beim analogen Behandeln des Pentachlorprodukts mit Jodwasserstoffsäure wird ein Reduktionsprodukt vom ungefähr gleichen Siedepunkt erhalten, das auch ein ähnlich schmelzendes Pikrat liefert, welches jedoch nach der Mischprobe mit obigem nicht identisch ist.

β -Collidin (VI). Durch etwa 24 stündiges Erhitzen sowohl des Dichlor- wie des Monochlor- β -collidins mit Jodwasserstoffsäure, am besten unter Zusatz von 10—20 % roten Phosphors, wird das Chlor aus der Molekel fast vollständig entfernt. Nach dem Übersättigen mit Pottasche wurde ausgeäthert und beim Destillieren das bei 76—77° (12 mm) siedende β -Collidin in reichlicher Menge erhalten. Es ist ein dünnflüssiges, farbloses Öl von Pyridingeruch. Je nach der Dauer des Erhitzens mit Jodwasserstoffsäure wird noch mehr oder weniger Monochlor- β -collidin zurückgewonnen.

0,1548 gr Subst. gaben 0,4507 gr CO₂ und 0,1262 gr H₂O

0,1988 gr Subst. gaben 21,05 cm³ N₂ (18°, 716 mm)

C₈H₁₁N (VI) Ber. C 79,34 H 9,09 N 11,57 %

Gef. „ 79,41 „ 9,12 „ 11,69 %

Das gelb gefärbte Pikrat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 147—148° entsprechend den Angaben für das β -Collidin aus den Chinaalkaloiden.

0,0908 gr Subst. gaben 13,2 cm³ N₂ (12°, 723 mm)

C₁₄H₁₄O₇N₄ Ber. N 16,01 %

Gef. „ 16,57 %

Zürich, Chemisches Institut der Eidgenössischen
Technischen Hochschule.

Action de la dépression sur la fixation de l'Azote sous forme d'Oxyde au moyen de l'arc électrique

par

E. Briner et Ph. Naville.

(I. V. 19.)

Des recherches précédentes¹⁾ sur la formation de l'ammoniaque au moyen de l'arc électrique ont mis en évidence l'action très favorable exercée par la réunion des trois conditions de travail suivantes: la mise en dépression du mélange gazeux, l'emploi d'un matériel d'électrodes choisi et la présence d'un très grand

¹⁾ Briner et Baerfuss, Helv. 2, 95 (1919).