

# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

215. Band.

---

Mittheilung aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium  
der Universität Leipzig.

Ueber die Synthese pyridinartiger Verbindungen  
aus Acetessigäther und Aldehydammoniak;

von Dr. *Arthur Hantzsch* \*).

Die merkwürdigen organischen Verbindungen, welche wir als Pyridinbasen bezeichnen, sind unter den Producten der trockenen Destillation des animalischen Theeres im Jahre 1851 von Anderson entdeckt worden. Er isolirte zahlreiche Homologe dieser nach der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n-5}N$  zusammengesetzten Körper, von welchen hier nur die vier ersten :

Pyridin  $C_5H_5N$

Picolin  $C_6H_7N$

Lutidin  $C_7H_9N$

Collidin  $C_8H_{11}N$

als besonders wichtig angeführt seien, wies auf die zwischen ihnen und den aromatischen Aminen bestehende Isomerie hin, und charakterisirte sie schliesslich noch durch ihr Verhalten zu Alkylhaloiden als tertiäre Basen.

Der weiteren Erforschung ihrer rationellen Zusammensetzung stellten sich indess bedeutende Schwierigkeiten entgegen. An ihrer außerordentlichen Stabilität scheiterten

---

\*) Habilitationsschrift, der philosophischen Facultät der Universität Leipzig vorgelegt.

## 2 Hantzsch, Synthese pyridinartiger Verbindungen

sämmtliche Versuche, sie in einfachere Spaltungsproducte von bekannter Constitution zu zerlegen. Und wenn auch andererseits allmählig einige Pyridinbasen künstlich dargestellt wurden, so waren doch die zu ihrer Bildung führenden synthetischen Prozesse theils ziemlich complicirt und wegen der mangelhaften Kenntniss der hierbei auftretenden Zwischenproducte schwierig in ihren einzelnen Phasen zu verfolgen, theils, entsprechend der meist äußerst geringen Quantität der entstandenen Basen, nur sehr untergeordneter Natur.

Zuerst wurde das Collidin von Baeyer durch Erhitzen von Aldehydammoniak \*), sodann von Krämer durch die Einwirkung von Ammoniak auf Aethylidenchlorid \*\*) und später von Wurtz aus Aldolammoniak \*\*\*) dargestellt. Die so erhaltenen Basen sind unter einander und mit der aus Knochenöl isolirten identisch. Baeyer zeigte auch zuerst, dafs der Bildung des Collidins aus Aethylaldehydammoniak die eines intermediären Productes, des sogenannten Crotonalammoniaks, vorausgeht und dafs dieses erst beim Erhitzen in Wasser und Collidin zerfällt, — erhielt in analoger Weise aus Acroleinammoniak das Picolin †) und wies somit nach, dafs Pyridinbasen durch Condensation von Aldehydammoniak gebildet werden können, und dafs ihr Auftreten bei der trockenen Destillation thierischer Stoffe durch einen solchen Procefs zu erklären ist. Derselbe entdeckte ferner noch die Entstehung eines mit dem vorigen nicht identischen Picolins aus Tribromallyl †) und stellte für die so gebildete Base die Formel  $\begin{matrix} C_3H_3'' \\ C_3H_4' \end{matrix} N$  auf. Schliesslich wurde auch noch das Pyridin selbst

---

\*) Ann. Chem. **155**, 281.

\*\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 399.

\*\*\*) Daselbst **9**, 1196

†) a. a. O.

von Chapman und Smith aus Amylnitrat durch Wasserentziehung mittelst Phosphorpentoxyd \*) und von Ramsay durch Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Acetylen erhalten \*\*), in beiden Fällen aber nur in äußerst geringen Quantitäten. Letzterer sprach auch bereits im Jahre 1878, zwar ohne eine genügende experimentelle Grundlage zu besitzen, aber doch in Hinsicht auf manche zwischen Benzol- und Pyridinderivaten bestehende Analogien, die Ansicht aus, daß das Pyridin als ein Benzol aufzufassen sei, in welchem eines der dreiwertigen Methine durch den dreiwertigen Stickstoff ersetzt werde. Hiernach finden auch die Versuche A. W. Hoffmann's, welcher vergeblich sich bemühte, aus Pyridin (und Piperidin) Alkoholradicale ähnlich wie aus den übrigen Nitrilbasen abzuspalten\*\*\*), eine Erklärung. Körner übertrug alsdann diese Anschauung über die Constitution des Pyridins auch auf das Chinolin, welches nach ihm zu jenem in derselben Beziehung steht, wie das Naphtalin zum Benzol. Eine experimentelle Stütze hierfür wurde, wiederum von B a e y e r, durch die wichtige Synthese des Chinolins aus Derivaten der Orthoamidophenylpropionsäure, erbracht †). Und da diese Base in analoger Weise zu Pyridindicarbonsäure oxydirt wird ††), wie das Naphtalin zu Phtalsäure und aus ersterer unter denselben Bedingungen Pyridin erhalten wird, unter welchen letztere Benzol liefert, so gewinnt hierdurch auch die oben erwähnte Ansicht über die Constitution des Pyridins an Wahrscheinlichkeit.

Daß ferner die Homologen beider Basen, wie die des Benzols, resp. Naphtalins, aus den Muttersubstanzen durch

---

\*) Ann. Chem. Suppl. **6**, 329.

\*\*) Jahresber. f. Chemie für 1877, 436.

\*\*\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 988.

†) Dasselbst **12**, 1320.

††) Dasselbst **12**, 747 u. 983.

#### 4 *Hantzsch, Synthese pyridinartiger Verbindungen*

Substitution von Alkoholradicalen für Wasserstoff abzuleiten sind, ist durch die Oxydation dieser Verbindungen zu Carbonsäuren nachgewiesen worden, indem der hierbei stattfindende Proceß, genau wie die Ueberführung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Benzolcarbonsäuren, auf einer Umwandlung der in beiden enthaltenen Alkoholradicale in Carboxyl beruht. So wurde das Picolin des animalischen und des Steinkohlentheeres nicht nur als Methylpyridin, sondern sogar als ein Gemenge zweier Isomeren erkannt, das Lutidin des Steinkohlentheeres erschien als Dimethylpyridin, das aus Cinchonin erhaltene als Aethylpyridin und das bisher bekannte Collidin als Trimethylpyridin.

Pyridin- und Chinolincarbonsäuren sind gleichzeitig unter den Oxydationsproducten von zahlreichen complicirter zusammengesetzten Alkaloiden aufgefunden worden, wodurch die Pyridin- und Chinolinbasen selbst als deren Grundsubstanzen eine hervorragende Bedeutung erlangt haben, und für die Synthese derselben, insbesondere des Chinins, in noch höherem Grade erlangen werden.

Schließlich wurde auch durch A. W. Hofmann zuerst die nahe Beziehung des Piperidins zum Pyridin nachgewiesen \*). Königs erkannte alsdann das erstere als ein vollständig reducirtes Pyridin und führte beide Basen in einander über \*\*).

Unter den in neuester Zeit unternommenen Versuchen zur Zerlegung der Pyridinbasen und namentlich zur Elimination des in ihnen enthaltenen Stickstoffs haben zwei zu bemerkenswerthen Resultaten geführt; zuerst lehrte Weidel die Ueberführung einer Pyridincarbonsäure in eine Oxysorbin-säure kennen \*\*\*), sodann gelang es A. W. Hofmann in

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 988.

\*\*\*) Dasselbst **12**, 2341 und **14**, 1857.

\*\*\*\*) Dasselbst **12**, 2001.

seinen Untersuchungen : „über die Einwirkung der Wärme auf Ammoniumverbindungen“, Kohlenwasserstoffe wenigstens aus dem Piperidin \*) und dem Coniin \*\*) abzuscheiden, welche beide mit den eigentlichen Pyridinbasen nahe verwandt sind. — Andererseits hat Böttinger aus den Ammoniakderivaten der Brenztraubensäure eine Picolindicarbonsäure gewonnen\*\*\*), deren Entstehung er jedoch nur durch die Annahme ziemlich complicirter Zwischenreactionen erklären konnte, während Skraup eine sehr merkwürdige, aber theoretisch noch nicht vollkommen erklärte Synthese der Chinolinbasen durch Condensation von Glycerin mit Amido- und Nitroverbindungen der aromatischen Reihe auffand †). Durch einen analogen Proceß aus den entsprechenden Fettkörpern Pyridinbasen zu erhalten, scheint aber vergeblich versucht worden zu sein.

Ueberhaupt zeigt der in obigem gegebene kurze Ueberblick über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse dieses Gebietes, dafs gerade für die Pyridinverbindungen zur Zeit eine einfache und glatte Synthese noch fehlt, welche über ihre Constitution einigen Aufschluß gewährte.

Eine solche wird durch die vorliegende Untersuchung veröffentlicht.

---

Der einzige synthetische Proceß, durch welchen bisher nur einigermaßen erhebliche Mengen von Pyridinbasen gewonnen werden konnten, die Condensation von Aldehydammoniak, ist noch sehr ungenügend erforscht. Und so einfach sich auch speciell die Entstehung des Collidins aus Aethylaldehydammoniak empirisch formuliren läßt :

---

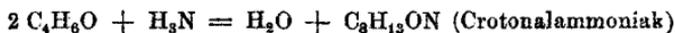
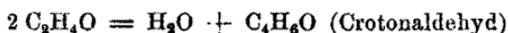
\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **14**, 494.

\*\*) Dasselbst **14**, 659.

\*\*\*) Ann. Chem. **208**, 135.

†) Wiener Akad. Ber. 1881, **2**. 593.

6 *Hantzsch, Synthese pyridinartiger Verbindungen*



so schwierig ist es doch, sie rationell zu erklären.

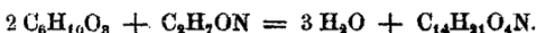
In der Absicht, womöglich diese Reaction klarzulegen, suchte ich zunächst einen Einblick in dieselbe durch Entscheidung der Frage zu erhalten, ob auch ketonartige Verbindungen mit Aldehydammoniak zu pyridinähnlichen Substanzen sich vereinigen könnten und beschäftigte mich daher anfangs mit Versuchen über die Condensation des Aldehydammoniaks mit Aceton, als dem Prototyp dieser Körperklasse. Aus diesen beiden Körpern werden nun zwar bei höherer Temperatur pyridinartige Basen in reichlicher Menge gebildet; diese sind indess ein Gemisch so verschiedener Substanzen, dafs eine Trennung derselben auch durch noch so oft wiederholte fractionirte Destillation nicht gelingt. Mit Sicherheit wurde nur, durch Analysen von aus ihnen dargestellten Platindoppelsalzen, nachgewiesen, dafs Basen mit weniger als acht Kohlenstoffatomen im Molecul auch hier nicht entstanden sind und dafs die niedrigst siedenden Producte vorwiegend aus einem Collidin bestehen. Von der eingehenden Untersuchung dieser Körper wurde vorläufig abgesehen, besonders da ein so complicirt verlaufender Procefs, wie der vorliegende, in jedem Falle nur von untergeordneter Bedeutung für die Lösung des Problems sein konnte, und da alsbald eine demselben zwar analoge, aber viel glatter verlaufende Reaction aufgefunden wurde, welche einen Aufschluss in dem gewünschten Sinne zu geben versprach.

Der Acetessigäther gehört, als Aether der Acetoncarbonsäure betrachtet, ebenfalls zu den ketonartigen Verbindungen, und wie er sich auch sonst durch grofse Reactionsfähigkeit auszeichnet, so liefert er auch hier, wenn man ihn statt des

Acetons auf Aldehydammoniak einwirken läßt, mit letzterem unter geeigneten Umständen einen einheitlichen, wohlcharakterisirten Körper.

Das *Product* der *Condensation* von *Aldehydammoniak* mit *Acetessigäther*,  $C_{14}H_{21}O_4N$ , ist ein so merkwürdiger, und, vielleicht mit einer einzigen Ausnahme, so isolirt dastehender Körper, dafs es sich als zweckmäfsig erweist, zuerst über seine Bildung und über diejenigen seiner Umsetzungen, welche für die Ermittlung der Constitution maßgebend sind, einen kurzen Ueberblick zu geben, die ausführlichen Angaben aber erst später folgen zu lassen.

Das Condensationsproduct entsteht aus 2 Mol. Acetessigäther und 1 Mol. Aldehydammoniak unter Austritt von 3 Mol. Wasser, entsprechend der Gleichung :

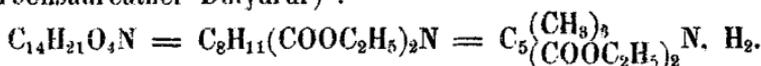


Seine interessanteste und zugleich auch für die Frage nach der Constitution wichtigste Eigenschaft ist, dafs es zwar noch nicht den Charakter der ächten Pyridinderivate besitzt, aber doch in naher Beziehung zu ihnen steht; dem Körper  $C_{14}H_{21}O_4N$  brauchen nur zwei Wasserstoffatome entzogen zu werden, was durch geeignete Oxydation leicht und quantitativ zu erreichen ist, um eine Verbindung  $C_{14}H_{19}O_4N$  zu erhalten, welche in allen ihren Eigenschaften den Typus der Pyridinderivate zeigt. Dieselbe läßt sich glatt zu dem Kaliumsalze einer Säure  $C_{10}H_{11}O_4N$  verseifen, welche ihrerseits ebenso vollkommen in 2 Mol. Kohlendioxyd und eine Base  $C_8H_{11}N$  gespalten werden kann. Letztere erweist sich als ein Collidin; die Säure  $C_{10}H_{11}O_4N$  ist dem zufolge eine Collidindicarbonsäure und die Verbindung  $C_{14}H_{19}O_4N$  der Aether derselben. Dafs ferner alle diese Körper drei Methyle enthalten, wird dadurch bewiesen, dafs die erwähnte Collidindicarbonsäure  $C_8H_9(COOH)_2N$  durch successive erfolgende

## § Hantzsch, Synthese pyridinartiger Verbindungen

Oxydation erst in Lutidintricarbonsäure, sodann in Picolintetracarbonsäure und schliesslich in Pyridinpentacarbonsäure übergeht. Hiernach erhält sie selbst als Trimethylpyridindicarbonsäure die weiter aufgelöste Formel  $C_5(\overset{\text{CH}_3}{\text{COOH}})_2N$ , und der Körper  $C_{14}H_{19}O_4N$  besitzt als ihr Aether die Zusammensetzung  $C_5(\overset{\text{CH}_3}{\text{COOC}_2\text{H}_5})_2N$ ; das ursprüngliche Condensationsproduct aber ist hiernach

*Dihydrocollidindicarbonsäure - Diäthyläther* (Collidindicarbonsäureäther-Dihydrür) :



### I. Darstellung und Eigenschaften des Hydrocollidindicarbonsäureäthers.

Die Darstellung des Hydrocollidindicarbonsäureäthers ist eine höchst einfache Operation. Entsprechend der oben angegebenen Bildungsgleichung erwärmt man 52 g (2 Mol.) Acetessigäther mit 13,5 g (etwas mehr als 1 Mol.) Aldehydammoniak in einem Becherglase. Das Aldehydammoniak löst sich zuerst im Acetessigäther zu einer klaren Flüssigkeit. Bei gesteigerter Hitze tritt indefs alsbald eine Trübung durch ausgeschiedenes Wasser ein; zugleich erhöht sich die Temperatur freiwillig, die Flüssigkeit beginnt gelinde zu sieden, und es entweichen geringe Mengen von Aldehyd, welcher, wie das Auftreten eines heftig zu Thränen reizenden Geruches beweist, theilweise zu Crotonaldehyd condensirt wird. Da sich der Proceß einige Zeit von selbst im Gange erhält, so entfernt man das Becherglas von der Flamme, sowie die Einwirkung beginnt, erwärmt erst wieder, wenn sie nachläßt, und kocht schliesslich noch kurze Zeit, indem man die dicklich gewordene Flüssigkeit, in welcher zahlreiche Wassertropfen suspendirt sind, zugleich fleissig umrührt. Die Reaction ist in höch-

stens fünf Minuten vollendet; man giebt alsdann, ebenfalls unter Umrühren, zu dem noch heißen Gemisch etwa das gleiche Volumen verdünnter Salzsäure, worauf das gebildete Product in wenig Augenblicken unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einer fast weissen, harten Masse erstarrt. Es wird scharf abgesogen, erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen, und schliesslich in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten und nach längerem Stehen dieser Lösung scheidet sich der grösste Theil in harten, weissen Krystallmassen ab, welche, abfiltrirt, mit wenig Alkohol ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet zur weiteren Verwendung hinlänglich rein sind. Auch die Mutterlaugen scheiden allmählig noch eine beträchtliche Menge des minder reinen Productes ab. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man es vom Schmelzpunkte  $131^{\circ}$ , welcher sich bei weiteren Reinigungsversuchen nicht mehr erhöht.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers giebt nur bei äusserst langsamer Verbrennung mit dem für die Formel  $C_{14}H_{21}O_4N$  berechneten Gehalte an Kohlen- und Wasserstoff gut übereinstimmende Resultate; bei nur etwas rascherem Verlaufe wird ungefähr 1 pC. Kohlenstoff weniger gefunden. Stickstoff aber wurde stets mehr erhalten, als auch nach der Dumas'schen Methode eigentlich gestattet ist.

1.	0,2673 g	gaben	0,6126	CO <sub>2</sub>	und	0,1892	H <sub>2</sub> O.
2.	0,2188 g	"	0,5015	"	"	0,1550	"
3.	0,2760 g	"	0,6365	"	"	0,1960	"
4.	0,3090 g	"	16,3	cbcm	Stickstoff	bei	10,5 <sup>o</sup> u. 752 mm Druck.
5.	0,3187 g	"	15,8	"	"	13,5 <sup>o</sup>	" 753 " "
6.	0,1917 g	"	10,1	"	"	10 <sup>o</sup>	" 754 " "
7.	0,2155 g	"	12,0	"	"	21 <sup>o</sup>	" 754 " "

	Berechnet für	Gefunden						
	$C_{14}H_{21}O_4N$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	62,92	62,50	62,51	62,89	—	—	—	—
H	7,86	7,87	7,87	7,87	—	—	—	—
N	5,25	—	—	—	6,25	5,87	6,11	6,25.

Da bei der Condensation stets eine geringe Menge Aldehydammoniak in seine Componenten zerfällt, ohne an der Reaction theilzunehmen, so wendet man zweckmäfsig etwas mehr von demselben an, als der theoretisch berechneten Menge entspricht, worauf bei dem oben gegebenen Verhältnisse von 52 g Acetessigäther auf 13,5 g Aldehydammoniak Rücksicht genommen ist, welches auch die günstigste Ausbeute von etwa 70 pC. der theoretischen Menge liefert.

1. 260 g Acetessigäther und 67 g Aldehydammoniak wurden in fünf Portionen à 52 resp. 13,5 g condensirt, die Producte aber zusammen umkrystallisirt; erhalten 162 g trockener Hydroäther als erste und 18 g als zweite, minder reine Krystallisation aus Alkohol. Diese 180 g entsprechen 68 pC. der zu 267 g berechneten theoretischen Ausbeute.
2. 104 g Acetessigäther und 27 g Aldehydammoniak ergaben in gleicher Weise 67 g als erste und 8 g als zweite Krystallisation. Die Gesamtausbeute von 75 g entspricht 70 pC. der theoretisch geforderten.

Der Hydrocollidindicarbonsäureäther krystallisirt aus Alkohol in compacten, harten und meist sehr flächenreichen Tafeln, die sich beim raschen Ausscheiden oft nadelförmig an einander legen; aus der ätherischen Lösung erhält man bei langsamer Verdunstung gröfsere und regelmäfsig ausgebildete, aber flächenärmere Individuen, welche nach einer Pinakoïdfläche zwillingartig verwachsen sind. Sie gehören dem monoklinen oder triklinen Systeme an, sind farblos oder weifslich, besitzen aber jedenfalls eine ausgezeichnete hellblaue Fluorescenz.

Der Hydrocollidindicarbonsäureäther löst sich kaum selbst in siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leichter in Benzol, sehr reichlich in siedendem Alkohol und äufserst leicht in Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig; er schmilzt, wie erwähnt, bei 131° und siedet über 315° unter so starker Zersetzung, dafs eine Constanz des Siedepunktes überhaupt nicht eintritt.

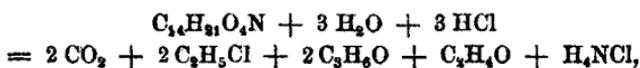
Die merkwürdigen Eigenschaften des Condensationsproductes stellten der Ermittlung seiner Constitution anfangs große Schwierigkeiten in den Weg. Die Versuche, dasselbe als einen Säureäther zu verseifen, scheiterten vollkommen. Durch concentrirte wässrige Alkalien wird es selbst beim Kochen kaum angegriffen, ebensowenig durch starkes alkoholisches Ammoniak bei 150°. Alkoholische Kalilösung veranlaßt beim Erwärmen eine langsame, aber völlige Zerstörung desselben, indem Ammoniak entweicht und Kaliumcarbonat ausgeschieden wird. Selbst wenn man die alkoholische Lösung des Aethers mit der genau zwei, oder auch einem Molecule entsprechenden Menge von Kalihydrat versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur wochenlang stehen läßt, tritt keine Verseifung ein; andererseits aber erfolgt zwar bei tagelangem Erwärmen des Gemisches auf etwa 60° eine allmählich sich vermehrende Ausscheidung eines festen Salzes, aber auch dieses ist reines Kaliumcarbonat, und die alkoholische Flüssigkeit enthält noch viel unveränderten Aether, aber keine Spur eines organisch-sauren Salzes. Die Zersetzung des Aethers durch alkoholische Kalilösung findet zweifellos in derselben Weise statt, wie die durch concentrirte Salzsäure, welche sogleich besprochen werden soll. Die Existenzfähigkeit der freien Dihydrocollidindicarbonsäure  $C_5 \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_3 \\ (COOH)_2 \end{array} \right. N, H_2$  erscheint hiernach zweifelhaft, ebenso wie die der freien Acetessigsäure oder der  $\alpha$ -Acetylopropionsäure. Auf diese Frage soll am Schlusse der Abhandlung nochmals zurückgekommen werden.

Von verdünnten Säuren wird der Aether selbst beim Kochen nicht gelöst; auch waren alle Bemühungen erfolglos, wenigstens ein Platindoppelsalz zu erhalten. Dafs ihm, entsprechend diesem Verhalten, basische Eigenschaften völlig abgehen, ist darum bemerkenswerth, weil der aus ihm durch Oxydation leicht zu erhaltende Collidindicarbonsäureäther sich

entschieden als Basis verhält. Concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salzsäure nehmen den Hydrocollidindicarbonsäureäther in der Kälte in reichlicher Menge auf und lassen ihn beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfallen. Indessen schon bei gelindem Erwärmen, namentlich der salzsauren Lösung, tritt lebhaftes Aufschäumen ein, und nach einiger Zeit, fast augenblicklich beim Kochen, findet eine totale Zerstörung des Moleculs statt, so daß durch Zusatz von Wasser nichts mehr gefällt wird und beim Eindampfen reines Chlorammonium zurückbleibt. Die zuerst sich entwickelnden Gase bestehen aus Kohlendioxyd und Aethylchlorid. Das erstere ist mit Leichtigkeit durch seine charakteristischen Reactionen zu erkennen; zum Nachweise des letzteren wurden die aus der salzsauren Lösung beim Erhitzen im Wasserbade sich entwickelnden Producte vom Kohlendioxyd und etwa mitgerissenem Chlorwasserstoff durch Waschen mit Kalilauge befreit; das von dieser nicht absorbirte Gas brannte alsdann, einer feinen Spitze entströmend, lange Zeit mit der für Chloräthyl charakteristischen grünen Flamme. Bei der völligen Zerstörung des Hydroäthers war außerdem noch die Bildung von Aldehyd und von Aceton wahrscheinlich gemacht worden. Zum Nachweis dieser beiden wurde die salzsaure Lösung am Rückfluskühler so lange erwärmt, bis durch Wasserzusatz keine Trübung erfolgte, und alsdann, in starker wässriger Verdünnung, kurze Zeit im Dampfstrome destillirt. In der übergegangenen Portion wurde das Vorhandensein des Aldehyds durch die beim Versetzen mit ammoniakalischer Silberlösung eintretende starke Abscheidung metallischen Silbers erkannt. Das Aceton wurde schließlic nach Zerstörung des Aldehyds in der nochmals destillirten Flüssigkeit durch die nach der Tollens'schen Vorschrift \*) ausgeführte Jodoformreaction nachgewiesen.

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **114**, 1950.

Die Spaltung des Hydrocollidindicarbonsäureäthers durch rauchende Salzsäure verläuft hiernach im Sinne der Gleichung :



wobei man zum leichteren Verständnifs derselben annehmen kann, dafs aus dem Condensationsproducte zunächst durch Aufnahme dreier Molecule Wasser seine beiden Componenten regenerirt werden, von welchen das Aldehydammoniak weiterhin Aldehyd und Ammoniak, resp. Chlorammonium liefert, während der Acetessigäther, in statu nascendi durch Chlorwasserstoff die sogen. Ketonspaltung erfahrend, in Aceton, Kohlendioxyd und Chloräthyl zerfällt.

Bei der Digestion des Hydroäthers mit überschüssiger Salzsäure im Einschmelzrohre bei 150° treten ebenfalls grosse Mengen von Kohlendioxyd und Chloräthyl auf; über der wässerigen Schicht befindet sich ein dunkles Oel, welches, abgehoben und über Kaliumcarbonat getrocknet, beim Versuche es zu destilliren, gegen 200° unter Chlorwasserstoffentwicklung zersetzt wird; dasselbe ist nicht näher untersucht worden.

Dagegen erhält man durch gemäfsigte Einwirkung der Salzsäure mehrere interessante Zersetzungsproducte, welche später eingehend behandelt werden sollen.

## II. Halogenderivate des Hydrocollidindicarbonsäureäthers.

Hydrocollidindicarbonsäureäther vereinigt sich äufserst leicht mit Brom und Chlor zu wohlcharakterisirten und schön krystallisirenden Körpern, welche theilweise reine Substitutionsproducte, theilweise zugleich auch Additionsproducte sind, aber sämmtlich, gleich jenem selbst, keine einfachen Verseifungsproducte liefern. Analoge Jodverbindungen sind, direct wenigstens, nicht darstellbar.

*Dibrom-Hydrocollidindicarbonsäureäther-Dibromid,*

Uebergießt man das feingepulverte Condensationsproduct mit Schwefelkohlenstoff und giebt Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzu, so verschwindet die braune Farbe der letzteren Flüssigkeit augenblicklich, während gleichzeitig große Mengen von Bromwasserstoffsäure entweichen, und die festen, in dem Schwefelkohlenstoff suspendirten Partikeln des Aethers allmählich in ein schweres, zu Boden sinkendes, gelbes Oel verwandelt werden. Man setzt so viel von der Bromlösung hinzu, daß die Flüssigkeit mehrere Minuten lang eine schwach rothe Färbung beibehält, und läßt dann die flüchtigen Producte in einer flachen Schale möglichst rasch verdunsten. Zur Reinigung des zu einer gelben Krystallmasse erstarrenden Rückstandes genügt einmaliges, höchstens zweimaliges Umkrystallisiren aus warmem Alkohol.

Die Analyse der bei 88° schmelzenden Substanz lieferte folgende Resultate :

1. 0,2220 g gaben 0,2367 CO<sub>2</sub> und 0,0646 H<sub>2</sub>O.
2. 0,2424 " " 0,2570 " " 0,0713 "
3. 0,2541 " " 0,2670 " " 0,0733 "
4. 0,3178 " " 0,4110 AgBr.
5. 0,2871 " " 0,3706 "
6. 0,1515 " " 0,1954 "
7. 0,3070 " " 6,5 cbcm N bei 9,5° und 744 mm Druck,  
entspr. 0,00763 N.

Durch diese analytischen Resultate ist zu erkennen, daß der vorliegende Körper durch Eintritt von vier Atomen Brom aus dem ursprünglichen entstanden ist; sie genügen aber natürlich nicht zur Entscheidung der Frage, ihm Rest die Formel C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N oder C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N zukommt.

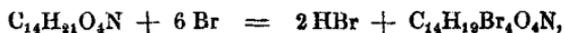
	Berechnet für	
	$C_{14}H_{15}O_4NBr_4$	$C_{14}H_{17}Br_4O_4N$
C	28,72	28,82
H	3,24	2,92
O	10,94	10,98
N	2,39	2,40
Br	54,71	54,88
	100,00	100,00.

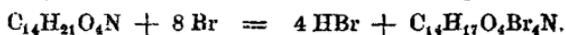
	Gefunden						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	29,05	28,92	28,60	—	—	—	—
H	3,23	3,27	3,21	—	—	—	—
Br	—	—	—	55,04	54,93	54,88	—
N	—	—	—	—	—	—	2,48.

Dagegen ist es auf einem anderen Wege gelungen, die Zusammensetzung dieses Körpers zu ermitteln.

Nach der ersteren Formel erscheint derselbe zugleich als Additions- und als Substitutionsproduct des ursprünglichen, und wären, entsprechend der Gleichung :



zu seiner Bildung sechs Atome Brom auf ein Molecul des Aethers erforderlich, während er nach der letzteren als vollkommenes Substitutionsproduct acht Atome dieses Halogens bedürfte :



Die zwischen beiden Gleichungen bestehende Differenz von zwei Atomen Brom entspricht nun so verschiedenen Gewichtsmengen, dafs, unter Voraussetzung eines glatten Verlaufes des Processes, selbst durch eine nur annähernde Bestimmung der in Wirkung tretenden Menge Brom über die Richtigkeit einer dieser Gleichungen entschieden werden kann.

Es wurde daher zunächst constatirt, dafs das Bromderivat in fast quantitativer Menge entsteht.

1. 5,0 g reinen Hydrocollidindicarbonsäureäthers lieferten 9,6 g durch Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein erhaltenes und 0,7 g minder reines Product aus den Mutterläugen.

## 16 Hantzsch, Synthese pyridinartiger Verbindungen

Diese 10,3 g entsprechen 94 pC. der theoretischen Ausbeute.

3. 2,0 g desgl. gaben 3,6 g ganz reines und 0,6 g minder reines Product, was einer Ausbeute von 96 pC. entspricht.

Sodann wurde eine abgewogene Menge des Aethers in Schwefelkohlenstoff aufgelöst und mit einer zehnpromcentigen Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff bis zur bleibenden Röthung versetzt. So verbrauchte

2,0 g reiner Aether	13,0 ccm Bromlösung	oder	3,86 g Brom,
2,0 " " "	13,5 " " "	"	4,01 " "
1,0 " " "	6,5 " " "	"	1,94 " "

Da nun 1 g des Körpers  $C_{14}H_{19}Br_4O_4N$  zu seiner Bildung 1,8 g Brom bedarf, während die Verbindung  $C_{14}H_{17}Br_4O_4N$  2,4 g desselben verbrauchen müßte, so wird durch die gefundene Menge von durchschnittlich 1,93 g Brom auf 1 g Aether, unter Berücksichtigung, daß der Natur der Sache nach ein Ueberschuß von Brom angewandt werden mußte, unzweifelhaft die erstere Formel bewiesen.

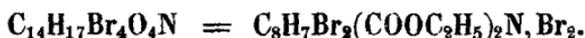
Der Körper ähnelt bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse seiner Muttersubstanz, wird aber von kaltem Alkohol noch schwieriger gelöst, von heißem dagegen in fast unbegrenzter Menge aufgenommen. Aus dieser concentrirten Lösung fällt er auch im Zustande vollkommener Reinheit erst als Oel nieder, welches bald erstarrt. Durch langsame Krystallisation aus verdünnterer Lösung erhält man gelbe, stark glänzende, dicke Prismen, welche ihre eigenthümliche, briefcouvertartige Structur Zwillingbildungen verdanken; durch allmähliges Verdunsten der ätherischen Lösung entstehen besonders ausgezeichnete und sehr flächenreiche Krystalle, welche denen des Topases vom Schneckenstein in Bezug auf Farbe und Habitus ähnlich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei  $88^\circ$ .

Trotzdem die Substanz jedenfalls zwei ätherificirte Carboxyle enthält, läßt sie sich doch eben so wenig wie der Hydrocollidin-dicarbonsäureäther selbst verseifen. Alkoholische Kalilösung

färbt sich durch ihn augenblicklich tief roth, lieferte aber auch bei vielfacher Variirung der Bedingungen und der Mengenverhältnisse nur Kaliumcarbonat und Kaliumbromid, neben schmierigen, zur Untersuchung ungeeigneten Producten, nie aber ein organisch-saures Salz. Von rauchender Salzsäure wird er auch beim Kochen nicht angegriffen, bei 160 bis 170° aber unter Bildung von viel gasförmigen Zersetzungsproducten in eine schlammige braune Masse verwandelt.

Auch von salpetriger Säure und selbst von concentrirter Salpetersäure wird er, im Unterschiede vom Hydrocollidindicarbonsäureäther, nicht oxydirt; läßt man aber zu der fein gepulverten Substanz allmählig rothe rauchende Salpetersäure fließen, so geht sie in ein 2 Atome Wasserstoff weniger enthaltendes Bromderivat über :

*Dibrom-Collidindicarbonsäureäther-Dibromid,*



Die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf den eben beschriebenen Körper ist anfangs sehr heftig; man hat daher zuerst gut zu kühlen, zuletzt muß man jedoch die Reaction durch gelindes Erwärmen zu Ende führen. Durch vorsichtigen und tropfenweisen Zusatz von Alkohol wird sodann die überschüssige Salpetersäure zerstört und hierauf so viel Alkohol zugefügt, daß sich beim Sieden alles klar löst. Beim Erkalten krystallisirt der neu gebildete Körper in rein weißen, sehr flächenreichen, spitzen Nadeln aus, welche, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol gereinigt, sich schon durch Farbe und Habitus, noch deutlicher aber durch ihren bei 102° liegenden Schmelzpunkt von dem ursprünglichen unterscheiden.

1. 0,2751 g gaben 0,2951 CO<sub>2</sub> und 0,0698 H<sub>2</sub>O.
2. 0,2631 " " 0,2865 " " 0,0695 "
3. 0,2405 " " 0,2550 " " 0,0625 "

18 *Hantzsch, Synthese pyridinartiger Verbindungen*

4. 0,2222 g gaben 0,2854 AgBr.
5. 0,3509 „ „ 8,5 cbcm N bei 13° und 744 mm, entspr. 0,00997 N.
6. 0,3786 g gaben 8,9 cbcm N bei 9° und 744 mm, entspr. 0,01057 N.

Diese Zahlen stimmen zwar mit den für die Formel  $C_{14}H_{17}Br_4O_4N$  geforderten ziemlich gut überein, wären jedoch auch mit den Werthen vereinbar, welche einem weniger Wasserstoff enthaltenden Körper von der Formel  $C_{14}H_{15}Br_4O_4N$  entsprechen.

	Berechnet für		Gefunden					
	$C_{14}H_{17}Br_4O_4N$	$C_{14}H_{15}Br_4O_4N$	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	28,82	28,92	29,25	29,11	28,92	—	—	—
H	2,92	2,58	2,82	2,94	2,88	—	—	—
Br	54,88	55,07	—	—	—	54,70	—	—
O <sub>4</sub>	10,98	11,02	—	—	—	—	—	—
N	2,40	2,41	—	—	—	—	2,84	2,79.
	100,00	100,00.						

Die erstere Formel verdient indess darum den Vorzug, weil nach ihr die Umwandlung des ursprünglichen Bromderivats von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{19}Br_4O_4N$  in die wasserstoffärmere Verbindung analog der später ausführlich zu behandelnden Oxydation des Hydrocollidindicarbonsäureäthers zu Collidindicarbonsäureäther erfolgt :

$C_8H_9(COOC_2H_5)_2N, H_2 + O = H_2O + C_8H_9(COOC_2H_5)_2N$ ; und  $C_8H_7Br_2(COOC_2H_5)_2N, Br_2, H_2 + O = H_2O + C_8H_7Br_2(COOC_2H_5)_2N, Br_2$ , während zur Entstehung eines Körpers von der Formel  $C_{14}H_{15}Br_4O_4N$  außerdem noch eine kaum wahrscheinliche Elimination zweier Atome Wasserstoff aus den Methylradicalen hätte erfolgen müssen. Die Verbindung ist somit als das Dibromid eines Dibrom-Collidindicarbonsäureäthers anzusehen, während die ursprüngliche das Dibromid eines Dibrom-Hydrocollidindicarbonsäureäthers ist. Das Verhalten beider gegenüber Salzsäure und Alkalien ist kaum verschieden; auch aus dem hier behandelten Körper sind wohlcharakterisirte Derivate nicht zu

gewinnen. Man erhält von demselben etwa 55 bis 60 pC. der theoretisch berechneten Menge; die in grosser Quantität gebildeten secundären Zersetzungsproducte trocknen beim Eindampfen auf dem Wasserbade zu einer zähen, fadenziehenden Masse ein, und enthalten nachweisbare Mengen von dem Brompikrin ähnlichen Körpern.

Dasselbe wasserstoffärmere Bromderivat bildet sich auch zuweilen schon in geringer Menge bei der Einwirkung des Broms auf Hydrocollidindicarbonsäureäther, besonders bei Anwesenheit von überschüssigem Brom, und zweifellos in Folge der oxydirenden Wirkung des letzteren. Es krystallisirt dann neben dem primär gebildeten Körper aus und kann von ihm leicht durch bloßes Auslesen seiner ganz verschieden aussehenden Krystalle getrennt werden.

Die Einwirkung von Chlor auf Hydrocollidindicarbonsäureäther wurde hauptsächlich deshalb untersucht, weil die entstehenden Producte möglicherweise den eben beschriebenen Bromderivaten analog zusammengesetzt sein konnten, und alsdann wegen des niedrigeren Atomgewichts des Chlors in der procentalen Zusammensetzung bedeutendere und durch die Analyse sicherer zu controlirende Unterschiede zeigen konnten. Diese Erwartung hat sich jedoch nicht erfüllt, weil sogleich ein an Chlor viel reicherer Körper entsteht :

*Pentachlor-Collidindicarbonsäureäther-Dichlorid,*



Trockenes Chlorgas wird in eine Lösung von Hydrocollidindicarbonsäureäther in Chloroform bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet, wobei eine so bedeutende Wärmeentwicklung eintritt, daß wenigstens anfangs für gute Kühlung zu sorgen ist. Das überschüssige Chlor und der größte Theil der gebildeten Salzsäure werden alsdann durch einen Luftstrom ausgetrieben, das Chloroform durch Erwärmen auf dem Was-

20 *Hantzsch, Synthese pyridinartiger Verbindungen*

serbade möglichst verjagt und der wegen seiner grossen Löslichkeit in dieser Flüssigkeit nur unvollkommen erstarrende Rückstand in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich feine, wollige Nadelchen ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant zwischen 149 und 150° schmelzen.

1. 0,2350 g gaben 0,2850 CO<sub>2</sub> und 0,0625 H<sub>2</sub>O.
2. 0,2100 " " 0,2546 " " 0,0572 "
3. 0,2280 " " 0,4486 AgCl.

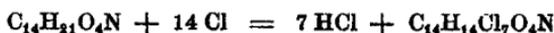
	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N	Gefunden		
C	33,04	33,08	33,07	—
H	2,75	2,96	3,08	—
Cl	48,87	—	—	48,69
O	12,59	—	—	—
N	2,75	—	—	—
100,00.				

Dafs in diesem Körper, wie schon die Resultate dieser Analysen wahrscheinlich machen, die beiden leicht oxydirbaren Wasserstoffatome des Hydrocollidindicarbonsäureäthers nicht mehr vorhanden, sondern durch Chlor substituirt sind, geht auch daraus hervor, dafs selbst rothe rauchende Salpetersäure aus ihm keine wasserstoffärmeren Verbindungen erzeugt, wie solche aus den Körpern von der Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N und C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N entstehen. Das Chlorderivat zerfließt in der Säure zwar zu einem Oele, wird aber völlig unverändert wiedergewonnen, und sogar noch reiner, als man es durch Umkrystallisiren erhalten kann, insofern nämlich sein Schmelzpunkt bis auf 152° steigt. Aufser dieser kleinen Abweichung sind aber seine übrigen Eigenschaften dieselben geblieben. Auch die Analyse bestätigte, dafs der ursprüngliche Körper vorlag :

- 0,2070 g gaben 0,2492 CO<sub>2</sub> und 0,0537 H<sub>2</sub>O.  
 0,2577 " " 0,5124 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
C	33,04	32,83
H	2,75	2,88
Cl	48,87	49,17.

Die Verbindung ist hiernach ein im Sinne der Gleichung :



entstandenes Substitutionsproduct. Von den ihr ähnlichen Bromverbindungen unterscheidet sich die letztere durch ihre Schwerlöslichkeit auch in siedendem Alkohol, und dadurch, daß alkoholische Kalilauge bei gelindem Erwärmen die Abscheidung reinen Chlorkaliums bewirkt. Bei eingehender Untersuchung wird diese Reaction vielleicht eine Aufklärung über die Constitution des Körpers geben.

Die bisher behandelten Derivate und Zersetzungen des Hydrocollidindicarbonsäureäthers geben trotz ihrer Mannigfaltigkeit keinen Aufschluß über seine rationelle Zusammensetzung. Diese wird einigermaßen aufgeklärt durch die nun folgenden Umwandlungsproducte, welche den Typus der achten Pyridinverbindungen besitzen.

### III. Oxydationsproduct des Hydrocollidindicarbonsäureäthers und dessen Derivate.

a) *Collidindicarbonsäureäther*,  $C_{14}H_{19}O_4N = C_5N \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$ .

Hydrocollidindicarbonsäureäther wird durch concentrirte Salpetersäure unter so heftiger Reaction angegriffen, daß selbst bei tropfenweise erfolgreichem Zusatze der Säure und bei guter Kühlung stets ein beträchtlicher Theil unter lebhafter Gasentwicklung vollkommen zerstört wird. Ganz glatt und quantitativ verläuft die Oxydation durch salpetrige Säure, resp. Aethylnitrit.

Man übergießt den Aether mit der annähernd gleichen Gewichtsmenge Alkohol, und leitet in dieses durch Wasser gekühlte Gemisch salpetrige Säure so lange ein, bis sich

eine Probe desselben in verdünnter Salzsäure klar auflöst. Der Proceß verläuft auch hier unter so starker Wärmeentwicklung, daß auch die anfangs vom Alkohol nicht gelöste Substanz allmählig von demselben aufgenommen wird und nach vollendeter Oxydation vollkommen in eine Flüssigkeit verwandelt ist. Alsdann wird der etwa vorhandene überschüssige Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt und eine verdünnte Lösung von Natriumcarbonat bis zu stark alkalischer Reaction hinzugegeben. Der Collidindicarbonsäureäther wird hierdurch als dunkelgelbe schwere Oelschicht abgetrennt; über Kaliumcarbonat getrocknet geht er schon bei der ersten Destillation constant und ohne Zersetzung zwischen 308 und 310° über; die Analyse erweist ihn als chemisch rein.

0,2808 g gaben 0,6524 CO<sub>2</sub> und 0,1840 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C	63,40	63,38
H	7,17	7,28.

Der Collidindicarbonsäureäther ist ein hellgelbes, schwer bewegliches und nicht zum Erstarren zu bringendes Oel von schwachem, nicht unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt er sich nicht; er siedet bei 308 bis 310° und besitzt das specifische Gewicht 1,087 bei 15°. Bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse gleicht er den meisten Aethern organischer Säuren.

Obwohl ohne Wirkung auf Lackmus, verhält er sich doch als eine schwache Basis; er fällt zwar keines der schweren Metalloxyde aus seinen Salzen und giebt nur mit Quecksilberchlorid eine nach einiger Zeit in seidglänzenden Nadeln ausfallende Doppelverbindung, löst sich aber mit Leichtigkeit in verdünnten Mineralsäuren. Dieses Auftreten basischer Eigenschaften an einem Körper, welcher aus einem vollkommen indifferenten durch Verlust zweier Wasserstoffatome hervor-

geht, ist bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nicht erklärlich, beansprucht aber gerade deshalb ein erhöhtes Interesse.

Die Salze sind ohne Ausnahme leicht löslich, theilweise sogar zerfließlich und besitzen stark saure Reaction.

Das *chlorwasserstoffsaurer Salz*  $C_{14}H_{19}O_4N$ , HCl erhält man durch Verdunsten der Lösung des Aethers in Salzsäure über Kalihydrat als eine sehr hygroskopische, an der Luft zerfließliche, strahlige Krystallmasse.

0,3520 g gaben 0,1625 AgCl, entsprechend 0,04087 Cl oder 11,61 pC. Cl (berechnet 11,77 pC. Cl).

Das *Platindoppelsalz*  $(C_{14}H_{19}O_4N)_2H_2PtCl_6$  bildet schöne morgenrothe Tafeln, welche dem triklinen Systeme anzugehören scheinen. Man erhält es am besten durch ruhiges Stehenlassen der mit alkoholischem Platinchlorid versetzten Lösung des chlorwasserstoffsaurer Salzes. Einmal auskrystallisirt löst es sich kaum in Alkohol und gar nicht in Aether, leicht aber in Wasser. Aus seinen Lösungen scheidet es sich nur langsam und, namentlich wenn es nicht vollkommen rein ist, sogar erst ölig aus. Bei  $184^\circ$  schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit, welche sich gegen  $200^\circ$  zu zersetzen beginnt.

1. 0,2372 g gaben 0,0492 Platin.
2. 0,1732 " " 0,0358 "
3. 0,4080 " " 0,0849 "
4. 0,1876 " " 0,2424  $CO_2$  und 0,0730  $H_2O$ .
5. 0,2344 " " 0,3041  $CO_2$ , 0,0925  $H_2O$  und 0,0485 Pt.

	Berechnet für $C_{28}H_{40}O_8N_2PtCl_6$	Gefunden				
		1.	2.	3.	4.	5.
C	35,67	—	—	—	35,24	35,38
H	4,25	—	—	—	4,32	4,39
	20,91	20,67	20,67	20,81	—	20,69.

Das Golddoppelsalz wird durch Zusatz von Goldchlorid zu der salzsauren Lösung des Aethers als ein gelbes, nicht krystallisirendes Oel gefällt.

## 24 Hantzsch, Synthese pyridinartiger Verbindungen

Das *Nitrat*,  $C_{14}H_{19}O_4N$ ,  $HNO_3$ , erhält man am schönsten krystallisirt, wenn man die Oxydation des Hydrocollidindicarbon-säureäthers, statt in alkoholischer, in ätherischer Lösung vornimmt; es scheidet sich hierbei in wohlausgebildeten, glasglänzenden Nadeln an den Gefäßwänden ab. Diese Krystalle sind an der Luft unveränderlich, aber äußerst leicht in Wasser löslich; sie schmelzen bei  $92^\circ$  und zersetzen sich bei  $122^\circ$  unter stürmischer Entbindung rother Dämpfe.

Von dem im Vacuum getrockneten Salze lieferten bei vorsichtig geleiteter Verbrennung :

1. 0,2238 g 0,4167  $CO_2$  und 0,1272  $H_2O$ .
2. 0,2480 g 0,4594  $CO_2$  „ 0,1522  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_{14}H_{19}O_4N$ , $HNO_3$	Gefunden	
		1.	2.
C	51,22	50,74	50,52
H	6,10	6,31	6,14.

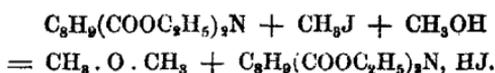
Das *jodwasserstoffsaurer Salz*,  $C_{14}H_{19}O_4N$ ,  $HJ$ , erhält man analog dem salzsauren Salze in dunkel gefärbten Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol von fast weißer Farbe gewonnen werden. Sie sind luftbeständig, werden sehr schwer von kaltem Alkohol, von heißem außerordentlich leicht aufgenommen und lösen sich auch in kaltem Wasser leicht, wobei sie in eine merkwürdige rotirende Bewegung gerathen. In heißes Wasser geworfen schmelzen sie zu Tröpfchen zusammen und gehen dadurch nur langsam in Lösung. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen schmelzen sie zwischen  $170$  und  $173^\circ$  unter lebhafter Zersetzung.

0,2056 g gaben 0,1242  $AgJ$ , entsprechend 0,06707 oder 32,12 pC.  
Jod (berechnet 32,31 pC.).

Ein *Trijodid*,  $C_{14}H_{19}O_4N$ ,  $HJ$ ,  $J_3$ , krystallisirt bei äußerst langsamer Verdunstung der mit Jodtinctur vermischten alkoholischen Lösung des jodwasserstoffsaurer Salzes in sehr schönen, stumpfen, tetragonalen Pyramiden von violetter Farbe.

0,1584 g gaben 0,1913 AgJ, entsprechend 0,1034 oder 65,27 pC. Jod (berechnet 65,53 pC.).

Mit *Jodmethyl* vereinigt sich Collidindicarbonsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Digerirt man beide Substanzen bei Gegenwart von Methylalkohol bei 100°, so erhält man nicht durch Addition des Methyljodids das Jodid der quaternären Ammoniumbase, sondern das eben beschriebene jodwasserstoffsäure Salz der ursprünglichen Verbindung, während gleichzeitig grofse Mengen von Methyläther gebildet werden :



Das Product wurde durch seinen Schmelzpunkt und seine sonstigen Eigenschaften, insbesondere aber dadurch als identisch mit dem vorigen erwiesen, dafs seine wässrige Lösung auf Zusatz von Alkalien sofort reichliche Mengen von Collidindicarbonsäureäther ausschied. Ebenso stimmten auch die Resultate der Analyse nur auf das Salz der ursprünglichen Base :

1. 0,2563 g gaben 0,1546 AgJ.
2. 0,2461 g „ 0,3826 CO<sub>2</sub> und 0,1168 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> N, HJ	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> N, CH <sub>3</sub> J
C	42,75	42,49	44,23
H	5,09	5,27	5,40
J	32,32	32,21	31,20.

Dagegen erhält man durch mehrstündiges Erhitzen der Ingredienzien auf 100° bei Abwesenheit von Methylalkohol die *Jodmethylverbindung*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, CH<sub>3</sub>J, als strahlige Krystallmasse, welche durch Fällung ihrer alkoholischen Lösung mit Aether in feinen weissen Nadelchen gewonnen wird. In Alkohol und Wasser löst sie sich viel leichter als das jodwasserstoffsäure Salz, zerfliefslich ist sie aber gleichfalls nicht. Als ächte Ammoniumverbindung, welche keinen durch Alkoholradicale ersetzbaren Wasserstoff mehr enthält,

wird sie aus ihrer wässerigen Lösung durch Zusatz von Natronlauge in Form eines bald erstarrenden Oels fast unverändert gefällt. Merkwürdigerweise besitzt sie aber eine stark saure Reaction. Die trockenen Krystalle schmelzen bei 138° und beginnen über 160° sich zu zersetzen.

0,2715 g gaben 0,1555 AgJ, entsprechend 0,08408 oder 30,95 pC. Jod (berechnet 31,20 pC.).

Eine eingehende, auch bereits in Angriff genommene Untersuchung des entsprechenden Hydroxyds  $C_5\left(\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right)_2 N, OH$  verspricht interessante Resultate zu liefern, da sie sich einerseits als Ammoniumbase, andererseits als ein Säurederivat verhalten wird.

Der Collidindicarbonsäureäther ist besonders im Vergleich mit dem Hydroäther eine außerordentlich beständige Verbindung; rauchende Salzsäure greift ihn selbst bei 150° noch nicht an, und auch alkoholisches Ammoniak führt ihn bei derselben Temperatur noch nicht in das Amid über. Das aus dem auf 150° erhitzten Gemisch beider letzteren Substanzen dargestellte Platindoppelsalz erwies sich als das des unveränderten Aethers:

0,1475 g gaben 0,0308 Platin, entsprechend 20,88 pC. Pt; das des Aethers enthält 20,91 pC. Pt, das des Amids 23,85 pC. Pt.

Ein Versuch, analog der Synthese des Hydrocollidindicarbonsäureäthers, direct Collidindicarbonsäureäther aus Acetessigäther und Acetamid zu erhalten, ergab ein negatives Resultat; bei der großen Verschiedenheit, welche zwischen Acetamid und Aldehydammoniak besteht, war ein solches auch von vornherein wahrscheinlich.

b) *Collidindicarbonsäure,*



Durch wässerige Kalilauge wird der Aether selbst bei anhaltendem Kochen nur schwierig angegriffen, durch alko-

aus Acetessigäther u. Aldehydammoniak.

holische Kalilösung aber bei gelindem Erwärmen leicht und vollkommen glatt verseift. Der grösste Theil des gebildeten Kaliumsalzes scheidet sich als ein leicht zusammenbackendes, fast rein weisses Krystallmehl aus; die in der alkoholischen Lösung bleibende Partie kann durch Zusatz des gleichen Volumen Aether fast vollkommen gefällt werden. Seine wässrige Lösung giebt mit Silber- oder Bleinitrat die betreffenden Metallsalze als weisse Niederschläge; durch Zersetzung vermittelst Schwefelwasserstoff liefern diese die freie Collidindicarbonsäure, welche beim Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung in Gestalt feiner weisser Nadelchen gewonnen wird.

Die Analyse der lufttrockenen Säure ergab folgende Werthe :

0,2000 g lieferten 0,4200 CO<sub>2</sub> und 0,1015 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N	Gefunden
C	57,42	57,27
H	5,26	5,64.

Die Collidindicarbonsäure gleicht bezüglich ihrer Eigenschaften sehr den bisher schon bekannten Carbonsäuren der Pyridinbasen. Sie löst sich sehr schwer in kaltem, langsam aber reichlich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in verfilzten Nadelchen ab, welche theilweise in der Flüssigkeit umherschwimmen. Alkohol und Aether nehmen nur äusserst geringe Mengen derselben auf. Sie besitzt stark saure Reaction und einen angenehm säuerlichen Geschmack, bindet kein Krystallwasser und besitzt einen so hohen Schmelzpunkt, dafs er nach den üblichen Methoden nicht bestimmt werden konnte. Auf dem Platinblech erhitzt entwickelt sie, ohne zu schmelzen, unter Verkohlung und schwachem Aufblähen den durchdringenden Geruch des Collidins.

Von den neutralen Salzen sind die der Alkalien und alkalischen Erden ohne Ausnahme sehr leicht löslich; sie krystallisiren schlecht, besitzen eine stark alkalische Reaction und zerfallen beim Erhitzen glatt in Collidin und Carbonate, resp. Kohlendioxyd und Oxyde.

Das *Kaliumsalz*,  $C_8H_9N \begin{matrix} COOK \\ COOK \end{matrix}$ , wurde als undeutlich krystallinische Masse bereits oben erwähnt. In größeren, concentrisch gruppirten Nadeln erhält man es, wenn man die Verseifung des Aethers durch alkoholisches Kali in Einschmelzeröhren bei  $100^\circ$  vornimmt. In Alkohol schwer löslich, löst es sich äußerst reichlich und nach dem Trocknen bei  $150^\circ$  unter starker Erhitzung in Wasser. An feuchter Luft zerfließt es langsam.

0,6700 g des direct erhaltenen Verseifungsproductes des Aethers gaben 0,3322  $K_2CO_3$ , entsprechend 0,1883 K oder 27,69 pC. K (berechnet 27,37 pC. K).

Das Ammoniumsalz ist nicht zerfließlich; es wurde nicht näher untersucht.

Das *Calciumsalz*,  $C_8H_9N \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} Ca + H_2O$ , bildet kleine spitzige Nadeln von rhombischem Querschnitte; es ist durch Doppelzersetzung aus dem Kaliumsalze und Chlorcalcium und wiederholtes Umkrystallisiren der sich zuerst ausscheidenden Masse, bequemer aber durch Verseifung des Aethers mit Kalkmilch bei  $140^\circ$  und Eindampfen der vom überschüssigen Kalk abfiltrirten Lösung zu erhalten.

0,6320 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei  $160^\circ$  0,0414, entsprechend 6,56 pC.  $H_2O$ .

0,3738 g des entwässerten Salzes gaben 0,0860 CaO, entsprechend 0,06144 oder 16,44 pC. Ca.

Der obigen Formel entspricht ein Wassergehalt von 6,79 pC., und für wasserfreies Salz ein Calciumgehalt von 16,19 pC.

Das *Baryumsalz*,  $C_8H_9N \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} Ba + 3H_2O$ , ist in Wasser noch leichter löslich, als das Calciumsalz, und daher aus dem

Kaliumsalze und Chlorbaryum auch durch wiederholtes Umkry-  
stallisiren kaum frei von Chlorkalium zu erhalten. Man dige-  
rirt am besten den Aether mit Barythydratlösung bei 120°,  
fällt den Ueberschufs des letzteren durch Kohlendioxyd aus,  
filtrirt ab und dampft stark ein; es scheidet sich alsdann in  
undeutlichen harten Krusten ab.

0,3300 g lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,0450, entspre-  
chend 13,67 pC. H<sub>2</sub>O, und gaben alsdann 0,1910 BaSO<sub>4</sub>, ent-  
sprechend 0,11230 g oder 34,03 pC. Ba.

Nach der Formel berechnet sich der Wassergehalt zu 13,57 pC.  
und der Baryumgehalt zu 34,42 pC.

Das *Magnesiumsalz*,  $C_8H_9N \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} Mg$ , wird durch Sättigen  
der Säure mit Magnesia usta und Eindampfen des Filtrats auf  
dem Wasserbade bis zur Trockne als eine sehr leicht lösliche,  
vollkommen amorphe, glitzernde Masse erhalten, deren Was-  
sergehalt zwischen dem für  $\frac{3}{2}$  und 2 Mol. H<sub>2</sub>O geforderten  
schwankte. Dagegen stimmt der Magnesiumgehalt des bei  
160° entwässerten Salzes genau mit dem der Formel entspre-  
chenden von 10,39 pC. überein.

0,1902 g wasserfreies Salz gaben 0,0330 MgO, entsprechend 0,01980  
oder 10,35 pC. Mg.

0,1182 g desgleichen gaben 0,0202 MgO, entsprechend 0,01212  
oder 10,32 pC. Mg.

Auch die collidindicarbonsauren Salze der schweren  
Metalle sind fast durchweg leicht löslich. Selbst eine ziemlich  
concentrirte Lösung des Kaliumsalzes giebt nur mit Zink- und  
Quecksilberoxydsalzen eine schwache Trübung, mit Silbernitrat  
und Bleinitrat oder Acetat starke weifse Fällungen und mit  
Kupfersulfat einen charakteristischen grünlichen, in Wasser  
etwas löslichen Niederschlag. Eisenoxyd- nicht aber Eisen-  
oxydulsalze erzeugen eine intensiv rothe Färbung.

Das *Silbersalz*,  $C_8H_9N(COOAg)_3$ , ist ein amorpher, gelb-  
tinöser und schwierig auszuwaschender Niederschlag, welcher

licht- und luftbeständig ist, bei 120° ohne Zersetzung getrocknet werden kann und beim Erhitzen ruhig abbrennt.

1. 0,3282 g gaben 0,1674 Ag.
2. 0,2800 " " 0,2865 CO<sub>2</sub>, 0,0573 H<sub>2</sub>O und 0,1444 Ag.
3. 0,3785 " " 0,3855 CO<sub>2</sub> und 0,0804 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Ag <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	28,37	—	27,89	27,78
H	2,13	—	2,27	2,36
Ag	51,06	51,06	1,07	—

**Kupfersalze.** Beim Vermischen der concentrirten Lösungen äquivalenter Mengen von Kupfersulfat und collidindicarbonsaurem Kalium fällt ein blafsgrüner Niederschlag aus, welcher nach mehrstündigem Verweilen in der Flüssigkeit krystallinisch wird. Bei 120° färbt er sich unter Verlust seines Krystallwassers dunkel blaugrün; erhitzt man ihn, bis er sich zu schwärzen beginnt, so zersetzt er sich unter Erglühen und schwachem Funkensprühen von selbst vollständig, unter Zurücklassung reinen Kupferoxyds. Denselben kommt, gemäß dem gefundenen Kupfer- und Wassergehalt, die empirische Formel  $2 \text{C}_8\text{H}_9\text{N}^{\text{CO}}\text{CO} + 3 \text{CuO} + 11 \text{H}_2\text{O}$  zu, nach welcher das Salz 24,33 pC. Wasser, und, entwässert, 30,37 pC. Kupfer enthalten sollte.

0,4880 g lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0,1194, entspr. 24,45 pC. H<sub>2</sub>O.

0,2086 g wasserfreien Salzes gaben 0,0780 CuO, entspr. 0,06220 oder 29,81 pC. Cu.

0,2406 g desgl. gaben 0,0900 CuO, entspr. 0,07177 Cu oder 29,79 pC. Cu.

Kocht man diesen Kupferniederschlag in der Flüssigkeit, so geht er in ein lichtblaues Salz über, welches kein gebundenes Wasser mehr enthält, beim Erhitzen ohne Feuererscheinung sich zersetzt, und, noch basischer als voriges, die

empirische Zusammensetzung  $C_8H_9N \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} O + 3 CuO$  besitzt, welcher ein Kupfergehalt von 44,16 pC. entspricht.

0,2559 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1426 CuO, entspr. 0,11371 oder 44,44 pC. Cu.

Auch saure Salze der Collidindicarbonsäure von der allgemeinen Formel  $C_8H_9N \begin{smallmatrix} COOR' \\ COOH \end{smallmatrix}$  existiren. Von denselben wurde nur das Baryumsalz gewonnen, indem man eine Lösung von Collidindicarbonsäure in gleiche Theile theilte, den einen mit Baryumcarbonat sättigte, abfiltrirte und hierauf den anderen zugab. Beim Eindampfen schied es sich als sehr leicht lösliche, amorphe Masse von schwach saurer Reaction ab, wurde aber nicht weiter untersucht.

Collidindicarbonsäure verbindet sich, analog wie dies für die Pyridincarbonsäuren zuerst von Weidel\*) nachgewiesen worden ist, nicht nur mit Basen, sondern auch mit starken Mineralsäuren zu salzartigen Verbindungen. Von denselben ist die charakteristischste :

*Chlorwasserstoff-Collidindicarbonsäure,*



Collidindicarbonsäure löst sich, namentlich bei gelindem Erwärmen, viel leichter und reichlicher in Salzsäure auf, als in Wasser; beim Erkalten der Lösung scheiden sich große glänzende Krystalle aus, welche sehr stark sauer und unangenehm schmecken, etwas auch in Alkohol löslich sind und weder an der Luft noch über Schwefelsäure verwittern, wohl aber bei 105° durch Verlust ihres Krystallwassers unter Beibehaltung der Form weiß und undurchsichtig werden.

0,4723 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren bei 105° 0,0620, entspr. 12,92 pC. H<sub>2</sub>O.

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 1998.

### 32 Hantzsch, Synthese pyridinartiger Verbindungen

0,2029 g der entwässerten Krystalle gaben 0,1160 AgCl, entspr. 0,02868 Cl oder 14,13 pC. Cl.

Das wasserhaltige Salz enthält 12,79 pC. H<sub>2</sub>O, das wasserfreie 14,46 pC. Cl.

Das *Platindoppelsalz*, (C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, erhält man aus dem vorigen durch Zusatz von überschüssigem Platinchlorid bei freiwilliger Verdunstung in krystallwasserfreien, undeutlichen gelben Krystallen.

0,1220 g gabon 0,0292 sehr voluminöses Platin, entspr. 23,94 pC. Pt (berechnet 23,73 pC. Pt).

Es ist im Wasser etwas leichter löslich als die salzsaure Verbindung, so dafs bei Zusatz einer ungenügenden Menge von Platinchlorid in der ersten Ausscheidung neben den gelben Krystallen des Platindoppelsalzes auch noch die weissen der Salzsäureverbindung auftreten.

Durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf collidin-dicarbon-saures Kalium entsteht in geringer Menge ein durch Chloroform zu extrahirendes Oel, welches wahrscheinlich das Chlorid der Dicarbon-säure darstellt, da es sich an feuchter Luft langsam in Krystalle verwandelt, welche sich als Collidin-dicarbon-säure erweisen.

c) *Collidin* ( $\beta$ -Trimethylpyridin), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N = C<sub>5</sub>N $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{H}_2 \end{matrix}$ .

Einer der wichtigsten Stützpunkte für die Constitution der bisher abgehandelten Körper beruht, wie schon erwähnt, darauf, dafs die Säure C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N fast quantitativ im Sinne der Gleichung :



in Kohlendioxyd und eine Base von der Zusammensetzung und dem Verhalten eines Collidins gespalten werden kann.

Diese Spaltung wurde anfangs durch Erhitzen eines innigen Gemisches des Kalksalzes mit der doppelten Menge nicht ganz wasserfreien Aetzkalks in Verbrennungsröhren bewirkt. Vortheilhafter ist es jedoch, das leichter zu erhaltende Kalisalz

zu verwenden, da alsdann nicht, wie bisweilen bei Anwendung des Kalksalzes, durch plötzlich eintretende Entwicklung von Kohlendioxyd Substanz aus dem Rohre in den vorgelegten Kühlapparat geschleudert wird. In demselben verdichtet sich das Collidin als hellbraunes Oel, welches, durch festes Kalihydrat entwässert, bei der Destillation sofort vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 171 und 172° übergeht.

Dieses Collidin ist nicht identisch mit einem der bisher bekannten, insbesondere nicht mit dem aus Aldehydammoniak entstehenden. Es sei daher, im Unterschiede von diesem, der  $\alpha$ -Basis, vorläufig als  $\beta$ -Collidin bezeichnet. Seine charakteristischen Eigenschaften und Reactionen sind denen des ersteren in folgender Tabelle gegenübergestellt, in welcher sich die Verschiedenheit beider aufs deutlichste zeigt.

	$\alpha$ -Collidin (aus Aldehydammoniak)	$\beta$ -Collidin (aus Hydrocollidindicarbonsäureäther)
Siedepunkt	178 bis 179°	171 bis 172°
Spec. Gewicht	0,953 (Jahresber. f. 1861, 502)	0,917 bei 15°
An der Luft	unveränderlich	sich bräunend
Löslichkeit in kaltem Wasser	sehr gering	ziemlich bedeutend und mindestens dreimal so groß, wie die der $\alpha$ -Basis
Chromsäure giebt	röthliches, nicht erstarrendes Oel	rothgelbe, schwerlösliche, krystallinische Fällung
Golddoppelsalz	schmilzt nicht unter Wasser	schmilzt unter Wasser
Ba-, Sr-, Ca-, Mg-Salze	keine Fällung	keine Fällung
Ni-Salze	keine Fällung	langsame und partielle Fällung
Zn-Salze	geringe Fällung	starke Fällung
Mn-, Co-, Fe-Salze	keine Fällung	langsame Fällung der Hydroxyde

	$\alpha$ -Collidin (aus Aldehydammoniak)	$\beta$ -Collidin (aus Hydrocollidindi- carbonsäureäther)
Al-, Cr-, <sup>'''</sup> Fe-Salze	Fällung durch überschüssige Basis; Niederschläge in den betr. überschüssigen Metallsalzen löslich	Fällung durch überschüssige Basis; Niederschläge in den betr. überschüssigen Metallsalzen löslich
Pb(ONO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	dicker, weißer, beim Kochen leicht löslicher, beim Erkalten unverändert wieder ausfallender Niederschlag	
Pb(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	keine Fällung	keine Fällung
AgNO <sub>3</sub>	keine Fällung	schwerer, weißer, kristallinischer Niederschlag, beim Kochen löslich, beim Erkalten unverändert wiederausfallend
CuSO <sub>4</sub>	hellblauer Niederschlag, beim Kochen lichter werdend; die überstehende Flüssigkeit bleibt auch bei einem Uberschuß der Base blau	hellgrüner Niederschlag, beim Kochen unveränderlich; die überstehende Flüssigkeit entfärbt sich durch Zusatz überschüssiger Base vollkommen
HgCl <sub>2</sub>	klebriger Niederschlag, beim Kochen leicht löslich, beim Erkalten flockig ausfallend	voluminöser Niederschlag, beim Kochen leicht löslich, beim Erkalten in deutlichen Nadelchen kristallisierend
Hg <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> *	keine Fällung, entgegen den älteren Angaben. Die Base löst sich in dem Salze klar auf	keine Fällung, aber Lösung der Base in dem Salze.

Das zum Vergleiche dienende Material war als „Collidin aus Aldehydammoniak“ von Kahlbaum bezogen und zeigte im Allgemeinen das für dieses angegebene Verhalten, allein mit der Ausnahme, daß es Quecksilberoxydulnitrat nicht fällte.

Das  $\beta$ -Collidin zeigt gleich den meisten Pyridinbasen in hohem Grade die Eigenschaft, von kaltem Wasser viel reichlicher als von warmem aufgenommen zu werden. Die kalt gesättigte Lösung trübt sich schon bei ganz gelindem Er-

wärmen und scheidet in stärkerer Hitze die gesammte gelöste Menge in Gestalt öligler Tropfen aus.

Von seinen Salzen wurden genauer untersucht :

Das *Platindoppelsalz*,  $(C_8H_{11}N)_2H_2PtCl_6$ ; fällt durch Zusatz von Platinchlorid zu Collidinsalzlösungen sofort als gelber krystallinischer Niederschlag aus.

0,2900 g gaben 0,3102  $CO_2$ , 0,1050  $H_2O$  und 0,0871 Pt.

	Berechnet für $C_{16}H_{22}N_2PtCl_6$	Gefunden
C	29,36	29,21
H	3,67	4,03
Pt	30,12	30,04.

Das chlorwasserstoffsäure Salz scheint nicht zu krystallisiren; dagegen erhält man das

*Jodwasserstoffsäure Salz*,  $C_8H_{11}N, HJ$ , in schönen, derben Prismen, welche zwar in Wasser leicht, aber selbst in siedendem Alkohol nur schwierig löslich sind. Es bräunt sich erst über  $230^\circ$  und zersetzt sich, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, langsam über  $250^\circ$ .

0,2260 g gaben 0,2130 AgJ.

0,1935 " " 0,1822 "

	Berechnet für $C_8H_{11}N, HJ$	Gefunden	
J	51,00	50,93	50,88.

Das *Golddoppelsalz*,  $C_8H_{11}N, HAuCl_4$ , fällt aus der salzsäuren Lösung der Base durch Zusatz einer zehnpcentigen Lösung von Goldchlorid sofort als schwerer, intensiv gelber Niederschlag aus. Zu seiner Reinigung muß es aus heißem Wasser umkrystallisirt werden, wobei man es in wolligen Nadelchen erhält. Durch langsames Verdunsten der von letzteren abfiltrirten Flüssigkeit scheidet es sich in mehrere Centimeter langen, aber kaum Millimeter dicken, bräunlich-gelben Spießsen ab. Für sich erhitzt schmilzt es bei 112 bis  $113^\circ$ , unter Wasser aber schon kurz vor dem Beginne des Siedens.

### 36 Hantzsch, Synthese pyridinartiger Verbindungen

0,1474 g gaben 0,0587 Gold, entspr. 39,79 pC. Au (berechnet 40,00 pC. Au).

Das *Dichromat*,  $(C_8H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$ , ist das durch seine Schwerlöslichkeit und ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit charakteristischste Salz. Chromsäure bringt selbst in der verdünnten wässerigen Lösung der Basis, aber auch in den Lösungen ihrer Salze und sogar bei Anwesenheit freier Mineral-säuren sofort einen schweren, krystallinischen Niederschlag hervor, welcher in siedendem Wasser leicht und ohne Zer-setzung löslich ist und daraus in schönen rothgelben Krystallen von beträchtlicher Größe gewonnen werden kann. Dieselben enthalten kein Krystallwasser, schwärzen sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei  $190^\circ$  und sind bei  $200^\circ$  vollkommen zersetzt. Beim raschen Erhitzen etwas größerer Mengen tritt unter lebhaftem Funkensprühen plötzlich eine Verbrennung ein, bei welcher reines Chromoxyd zurückbleibt.

0,2184 g gaben 0,0656  $Cr_2O_3$ , entspr. 22,36 pC. Cr.

0,1874 g " 0,0450 " " 22,40 " "

Nach obiger Formel werden 22,51 pC. Chrom berechnet.

Mit Methyljodid liefert das  $\beta$ -Collidin ein durch Kalilauge nicht zersetzbares Ammoniumjodid; es erweist sich also als eine tertiäre Base.

Es sei schliesslich noch auf eine zwischen den Siedepunkten der niedrigeren Glieder der Pyridinreihe und des neu darge-stellten Collidins bestehende Regelmäßigkeit hingewiesen. Es siedet nämlich :

Pyridin	bei $115^\circ$ ,	Differenz $19^\circ$ ;
Picolin	" $134^\circ$ ,	
Lutidin	" $154^\circ$ ,	" $20^\circ$ ;
(aus Theer)	"	" $18^\circ$ .
$\beta$ -Collidin	" $172^\circ$ ,	

Man würde nun auch bei diesen vier Basen die in homologen Reihen vielfach beobachtete Erhöhung des Siedepunktes um  $19^\circ$  bei Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch Methyl ein-

treten sehen, wenn der Siedepunkt des Lutidins bei 153° läge. Da nun das aus Steinkohlen- und animalischem Theer gewonnene Lutidin nachweislich ein Gemenge mehrerer bisher noch nicht getrennter isomerer Basen ist, so ist es äußerst wahrscheinlich, dass man aus ihm in reichlicher Menge ein bei 153° siedendes reines Lutidin als einheitliches Product gewinnen wird.

Das Collidin aus Aldehydammoniak, obgleich auch ein Trimethylpyridin, scheint wegen seines bei 178 bis 179° liegenden Siedepunktes in entfernterer Beziehung zu dieser normalen Reihe zu stehen. Dagegen ist möglicherweise das Collidin, welches Cahours und Étard als Zersetzungsproduct des Nicotins erhalten haben, identisch mit dem hier behandelten, da es auch bei 171 bis 172° sieden soll.

#### IV. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Hydrocollidindicarbonsäureäther entstehende Zersetzungsproducte.

Es ist bereits früher bemerkt worden, dass der Hydrocollidindicarbonsäureäther, obgleich er durch Kochen mit rauchender Salzsäure vollständig zerstört wird, doch unter geeigneten Bedingungen durch Einwirkung dieser Säure mehrere wohlcharakterisirte Zersetzungsproducte liefert. Die interessantesten derselben entstehen durch gleichzeitige Abspaltung des Aethyls und des Carboxyls, und sind theils stickstoffhaltig und dann basischer Natur, theils stickstofffrei und dann mit ketonartigen Eigenschaften begabt.

##### a) Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Hydrocollidindicarbonsäureäther in ätherischer Lösung.

Leitet man in eine verdünnte ätherische Lösung des Hydrocollidindicarbonsäureäthers anhaltend trockenes Chlorwasserstoffgas ein, so wird dasselbe reichlich und unter merklicher Erwärmung absorbirt. Nach einigen Stunden zeigt

eine Probe der Flüssigkeit bei Zusatz von Wasser nur noch eine geringe Abscheidung von unverändertem Ausgangsmaterial, bei Zusatz von Alkalien aber eine starke Trübung, welche von den gebildeten basischen Körpern herrührt. Man giebt alsdann, da die letzten Portionen des Hydroäthers der Zersetzung sehr hartnäckig widerstehen, vorsichtig Wasser zu der mit Salzsäure gesättigten Flüssigkeit, wobei unter Aufsieden Ströme von Aether und Chlorwasserstoff entweichen, und trennt nach genügendem Wasserzusatz die wässrige saure von der ätherischen Schicht. Erstere scheidet, mit festem Kalihydrat bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, eine beträchtliche Menge öligler Basen ab. Werden die geringen Mengen mit Wasserdampf flüchtiger Producte entfernt, so erweist sich der Rückstand durch die Analyse des aus ihm dargestellten Platindoppelsalzes als ziemlich reiner Collidindicarbonsäureäther.

1. 0,2478 g gaben 0,0514 Platin.
2. 0,2478 " " 0,0515 "
3. 0,2274 " " 0,2900 CO<sub>2</sub>, 0,1020 H<sub>2</sub>O und 0,0473 Pt.
4. 0,2125 " " 0,2715 " 0,0847 " " 0,0445 "
5. 0,1830 " " 0,2346 " 0,0820 " " 0,0378 "

	Berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gefunden				
		1.	2.	3.	4.	5.
C	35,67	—	—	34,78	34,83	34,91
H	4,25	—	—	4,99	4,43	4,98
Pt	20,91	20,74	20,82	20,82	20,98	20,66.

Da diese Zahlen indess mit den berechneten nicht ganz scharf übereinstimmen und außerdem die Umwandlung des Hydroäthers C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N in die wasserstoffärmere Verbindung C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N unter dem Einflusse der Salzsäure auffallend erscheinen mußte, wurde die so erhaltene Base mit dem durch salpetrige Säure entstehenden Oxydationsproducte genau verglichen, erwies sich jedoch hierbei in jeder Beziehung als mit demselben identisch. Ihr Siedepunkt lag bei 308 bis 310°, der Schmelzpunkt des aus dem Destillate gewonnenen Platindoppel-

salzes bei 183°, der des jodwasserstoffsäuren Salzes nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 172°. Auch dessen Jodgehalt entspricht dem für das betreffende Salz des Collidindicarbonsäureäthers berechneten von 32,31 pC.

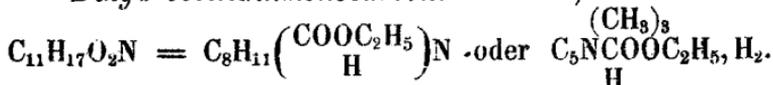
0,3134 g gaben 0,1878 AgJ, entspr. 0,1015 oder 32,39 pC. J.

Schließlich wurde noch die durch Verseifung erhaltene Säure durch Ueberführung in ihre salzsaure, 2 Mol. Wasser enthaltende Verbindung als Collidindicarbonsäure erkannt;

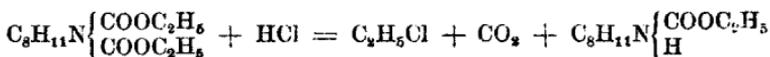
0,3442 g derselben verloren bei 100° 0,0450, entspr. 13,07 H<sub>2</sub>O  
(berechnet 12,79 pC.)

und die aus ihr entstehende Basis durch ihr schön krystallisirendes chromsaures Salz mit  $\beta$ -Collidin identificirt.

Nach diesem mit besonderer Sorgfalt geführten Nachweis der Entstehung des Collidindicarbonsäureäthers wäre über den Verbleib der bei derselben frei werdenden zwei Wasserstoffatome Rechenschaft zu geben. Dies ist leider trotz allen Bemühens nicht sicher gelungen. Zweifellos aber werden sie an der Bildung der stets auftretenden, nicht basischen Nebenproducte theilnehmen, welche bei Zusatz von Wasser zu der mit Salzsäure gesättigten ätherischen Lösung in der letzteren bleiben. Durch Destillation mit Wasserdämpfen von dem unveränderten Hydroäther getrennt, stellen sie eine hellgelbe, terpeninölartig riechende Flüssigkeit dar, welche nur zum geringsten Theile zwischen 250 und 300° übergeht, während die Hauptmenge sich über 300° zu zersetzen beginnt. Auch aus der unverändert übergegangenen Portion läßt sich kein Körper von constantem Siedepunkte isoliren. Sämmtliche Producte sind frei von Stickstoff; dem entsprechend sind auch in der sauren Flüssigkeit reichliche Mengen von Ammoniak nachzuweisen. Einblick in ihre Constitution zu erhalten ist nicht gelungen.

b) *Einwirkung wässriger Salzsäure auf Dihydrocollidin-dicarbonensäureäther bei 100°.**Dihydrocollidinmonocarbonensäureäther,*

Möglichst feingepulverter Hydrocollidindicarbonensäureäther wird mit Salzsäure von 25 pC. Gehalt Chlorwasserstoff in einer flachen Schale zum dicken Brei zusammengerrührt und auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis das anfangs ziemlich heftige Aufschäumen nachläßt und die Masse die Consistenz eines dicken Syrups zeigt, wobei man unter Umständen noch geringe Mengen von Salzsäure zuzufügen hat. Der in angesäuertes Wasser eingetragenen Masse werden die nicht basischen Zeretzungsproducte durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Die hierauf alkalisch gemachte Flüssigkeit wird mit Wasserdämpfen so lange destillirt, bis einige Tropfen des Destillats durch Natronlauge nicht mehr getrübt werden, wobei neben viel Ammoniak eine geringe Menge eines farblosen Oeles, aber nicht eben leicht, übergeht, während der größte Theil der gebildeten Producte zurückbleibt. Man setzt sodann zum gesammten Destillate etwas Kalilauge und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Der so gewonnene Extract hinterläßt nach dem Abdestilliren des Aethers ein farbloses Oel von eigenenthümlichem Geruch und schwach basischen Eigenschaften. Dasselbe besitzt entsprechend der Analyse seines Platindoppelsalzes die Zusammensetzung  $C_{11}H_{17}O_2N$  und ist der Aether der Dihydrocollidinmonocarbonensäure; seine Entstehung erfolgt daher im Sinne der Gleichung :



Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{11}H_{17}O_2N)_2H_2PtCl_6$ , ist das einzige analysirbare Derivat des Körpers. Man erhält es aus ihm

durch Zusatz von alkoholischer Platinchloridlösung und etwas Aether, wobei es erst ölförmig niederfällt, sich aber bald in mikroskopisch kleine, hellbraune Nadelchen verwandelt.

1. 0,2000 g gaben 0,0492 Platin.
2. 0,1390 " " 0,0838 "
3. 0,1776 " " 0,0434 "
4. 0,2233 " " 0,2653 CO<sub>2</sub>, 0,1000 H<sub>2</sub>O und 0,0543 Pt.
5. 0,2510 " " 0,3000 " 0,1069 " " 0,0618 "

Berechnet für		Gefunden				
(C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>		1.	2.	3.	4.	5.
C	32,92	—	—	—	32,55	32,59
H	4,49	—	—	—	4,99	4,74
Pt	24,56	24,60	24,32	24,44	24,43	24,61.

Das chlorwasserstoffsaurer Salz läßt sich weder durch Verdunsten einer Lösung der Basis in Salzsäure über Kalihydrat, noch durch Einleiten des trockenen Gases in ihre absolut-ätherische Lösung anders als ein zäher hellgelber Syrup erhalten. Es ist äußerst unbeständig und zersetzt sich schon bei 100° langsam unter Abscheidung von pulverförmigen Chlorammonium. Aus diesem Grunde ist auch bei der Darstellung des Aethers längeres Erwärmen zu vermeiden, da hierdurch die ohnehin sehr geringe Ausbeute auf ein Minimum reducirt wird.

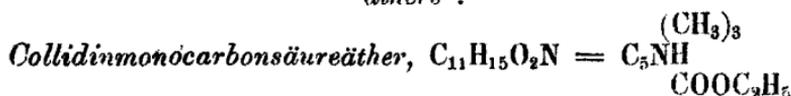
Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen basischen Producte, welche in viel größerer Menge gebildet werden, bilden einen zähen Syrup, welcher mit den Oxaldinen einige Aehnlichkeit zeigt. Die Chlorwasserstoffverbindung trocknet über Kalihydrat zu einer braunen spröden amorphen Masse ein, welche an der Luft sofort zerfließt und mit wässrigem Platinchlorid einen schmierigen, langsam erhärtenden und gleichfalls sehr hygroskopischen Niederschlag liefert, welcher von Wasser kaum, von Alkohol aber leicht gelöst wird. Die Analysen beider Salze zeigten so wenig Uebereinstimmung, dafs es nicht möglich war, aus ihnen auch nur annähernd eine Formel zu berechnen.

Die in der ätherischen Lösung enthaltenen nicht basischen Zersetzungsproducte erwiesen sich auch hier als frei von Stickstoff; aus ihnen konnte durch wiederholte Destillation ein bei 257 bis 260° siedendes Liquidum isolirt werden, dessen Menge allerdings, obgleich die ätherischen Extracte sehr vieler Portionen vereinigt worden waren, doch nur eben zu zwei Verbrennungen hinreichte.

1. 0,1955 g gaben 0,4686 CO<sub>2</sub>, entspr. 0,1278 oder 65,37 pC. C,  
0,1521 H<sub>2</sub>O, " 0,0169 " 8,64 " H.
2. 0,1543 " " 0,3692 CO<sub>2</sub>, " 0,1007 " 65,26 " C,  
0,1254 H<sub>2</sub>O, " 0,0139 " 9,03 " H.

Diese Zahlen nähern sich am meisten den der Formel C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> entsprechenden von 65,63 pC. Kohlenstoff und 9,38 pC. Wasserstoff.

*Oxydationsproduct des Dihydrocollidinmonocarbonsäureäthers :*



Ganz analog dem Dicarbonsäureäther, liefert auch der Monocarbonsäureäther durch Oxydation mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung ein um 2 At. Wasserstoff ärmeres Derivat von obiger Zusammensetzung.

Die Lösung desselben in alkoholischem Platinchlorid scheidet bei langsamer Verdunstung schön ausgebildete leicht lösliche rothgelbe Prismen aus,

das *Platindoppelsalz*, (C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, dessen Analyse die für diesen Körper vermuthete Zusammensetzung bestätigte.

0,1160 g gaben 0,1400 CO<sub>2</sub>, 0,0484 H<sub>2</sub>O und 0,0285 Pt.

	Berechnet für (C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gefunden
C	33,08	32,85
H	4,01	4,12
Pt	24,69	24,57.

Dieses Platindoppelsalz schmilzt bei 194° zu einer bei wenig gesteigerter Temperatur sich zersetzenden rothen Flüssigkeit, ist in Wasser leicht löslich und überhaupt in jeder Beziehung der entsprechenden Verbindung des Collidindicarbonsäureäthers eben so ähnlich, als von dem schwer löslichen gelbbraunen Salze des Hydrocollidinmonocarbonsäureäthers verschieden, welches gegen 180°, ohne vorher zu schmelzen, verkohlt. Auch das chlorwasserstoffsäure Salz verträgt ziemlich hohe Temperaturen, ohne sich, wie das der Hydroverbindung, unter Abscheidung von Chlorammonium zu zersetzen.

Die sehr geringe Ausbeute an dem letzterwähnten Körper verhinderte auch die weitere Untersuchung seines Oxydationsproducts. Dasselbe wird durch Verseifung zweifellos Collidinmonocarbonsäure liefern, welche aber bequemer durch Erhitzen der leicht in beliebiger Menge zu beschaffenden Collidindicarbonsäure zu erhalten sein wird.

Das aus dem Hydrocollidindicarbonsäureäther durch Abspaltung beider äthylirten Carboxyle abzuleitende Product würde eine Base von der empirischen Zusammensetzung  $C_8H_{13}N$  und der rationellen Formel eines Dihydrocollidins repräsentiren. Dasselbe entsteht in der That durch die

c) *Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Hydrocollidindicarbonsäureäther bei 120 bis 130°.*

Die unter diesen Bedingungen eintretende Spaltung verläuft jedoch nur sehr partiell im Sinne der Gleichung :



weitaus der größte Theil des Aethers unterliegt auch hier einer völligen Zersetzung; ein anderer, geringerer Theil wird in einen stickstofffreien Körper verwandelt, und schließlicly erfährt auch die geringe Menge des gebildeten Dihydrocollidins noch eine theilweise Polymerisation.

Hydrocollidindicarbonsäureäther wird in Portionen zu

13,5 g mit 15 cbcm 25 procentiger Salzsäure (Verhältnifs von 2 Mol. HCl auf 1 Mol.  $C_{14}H_{21}O_4N$ ) und mindestens eben so viel Wasser in sehr starkwandigen Röhren mehrere Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt. Alsdann entweichen beim vorsichtigen Oeffnen derselben mit enormer Heftigkeit andauernd Ströme von Kohlendioxyd, welchem sich später Chloräthyl zugesellt. Der flüssige Inhalt besteht aus einer unteren wässerigen hellgelben und einer oberen öligen dunkelbraunen Schicht, welche letztere das stickstofffreie Zersetzungsproduct enthält. Dasselbe wird nach Zusatz von Wasser und wenig Salzsäure durch Destillation mit Wasserdämpfen abgetrieben.

*a. Stickstoffhaltige basische Zersetzungsproducte.*

Diese werden alsdann aus der zurückbleibenden sauren Flüssigkeit durch Kalilauge in Freiheit gesetzt und destilliren durch Erhitzen im Wasserdampfströme ebenfalls zum größten Theile mit Leichtigkeit über. Das Destillat wird mit festem Kalihydrat versetzt und wiederholt mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt. Aus dem so erhaltenen Extract gewinnt man nach dem Abdestilliren des Aethers und dem Trocknen über Kalihydrat durch nochmaliges Fractioniren der unter 200° übergehenden Flüssigkeit das

*Dihydrocollidin*,  $C_8H_{13}N = C_5 \begin{matrix} (CH_3)_3N \\ H_2 \end{matrix}$ , als farblose, durchdringend und giftig riechende, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, deren Siedepunkt wegen der sehr geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht scharf bestimmt werden konnte, aber zwischen 175 und 180° zu liegen scheint. Kaltes Wasser nimmt es reichlich auf, scheidet es aber schon bei gelindem Erwärmen vollkommen wieder aus. Das chlorwasserstoffsäure Salz konnte unter keinen Umständen krystallisirt erhalten werden; dagegen fällt aus seiner Lösung durch Zusatz von alkoholischem Platinchlorid das

**Platindoppelsalz**,  $(C_8H_{13}N)_2H_2PtCl_6$ , in feinen, fast weissen mikroskopischen Nadelchen, welche sich bei  $200^\circ$ , ohne zu schmelzen, unter Schwärzung zersetzen.

1. 0,1026 g gaben 0,0306 Pt.
2. 0,1330 " " 0,0394 "
3. 0,1868 " " 0,2000  $CO_2$ , 0,0837  $H_2O$  und 0,0555 Pt.
4. 0,1843 " " 0,1966 " 0,0804 " " 0,0546 "
5. 0,2272 " " 0,2416 " 0,0990 " " 0,0675 "

Berechnet für $(C_8H_{13}N)_2H_2PtCl_6$		Gefunden				
		1.	2.	3.	4.	5.
C	29,18	—	—	29,19	29,10	29,01
H	4,26	—	—	4,98	4,85	4,84
Pt	29,93	29,82	29,63	29,71	29,63	29,71.

Das *jodwasserstoffsaurer Salz*,  $C_8H_{13}N, HJ$ , wird durch Sättigen der Base mit Jodwasserstoffsäure, oder besser durch Einleiten von trockenem Jodwasserstoffgas in ihre Lösung in absolutem Aether erhalten und durch Umkrystallisiren aus sehr wenig Alkohol, eventuell nach Zusatz von Aether, in glänzenden kleinen Prismen gewonnen.

0,1939 g gaben 0,1810 AgJ, entsprechend 0,0978 oder 50,44 pC. J (berechnet 50,59 pC.).

Das Golddoppelsalz fällt durch Zusatz von Goldchlorid zur salzsäuren Lösung der Base als ein im ersten Augenblick krystallinisches Pulver nieder, welches sich aber rasch unter freiwilliger Zersetzung in eine schmierige Masse verwandelt. Das chromsaure Salz ist ein ziemlich schwer lösliches Oel, welches ohne Zersetzung zu erliden mit Wasser gekocht werden kann.

Dihydrocollidin besitzt noch stärker basische Eigenschaften als Collidin. So zersetzt es im Unterschied von diesem in wässriger Lösung oder Emulsion sogar Magnesiumsalze bei gelindem Erwärmen und fällt aus Eisenoxydul-, Mangan-, Zink- und Nickelsalzen sofort, aus Thonerde-, Chrom- und Eisenoxydsalzen nur, wenn es im Ueberschufs vorhanden, die

betreffenden Hydroxyde. Namentlich der Chromniederschlag löst sich leicht in noch unzersetztem Salze auf. Mit Kobaltnitrat giebt die Basis einen beim Kochen unveränderlichen blaugrünen, mit Kupfersulfat in der Kälte einen bläulichen, in der Hitze hellgrün werdenden Niederschlag. Quecksilberchlorid wird käsig weiß, Quecksilberoxydulnitrat gar nicht, Bleinitrat sehr stark, Bleiacetat kaum gefällt. Silberniträt bewirkt keinen Niederschlag, wird aber, ebenso wie ammoniakalische Silberlösung, beim Kochen damit, aber äußerst langsam, reducirt. Bromwasser scheidet selbst aus der sehr verdünnten Lösung der Basis sofort ein ganz unlösliches Oel aus.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Dihydrocollidin direct unter einer bis zum Sieden des Gemisches sich steigenden Erhitzung zu einer krystallisirenden, aber äußerst leicht löslichen und an der Luft sogar zerfließlichen Verbindung. Durch salpetrige Säure wird es, im Gegensatze zu seinem Di- und Monocarbonsäureäther, nicht oxydirt. Auch durch die Einwirkung von Ferridcyankalium in alkalischer Lösung entstehen keine merklichen Mengen von Collidin.

*Tetrahydrodicollidin*,  $C_{16}H_{26}N_2 = (C_8H_{13}N)_2$ , entsteht als Polymeres des Dihydrocollidins von doppelt so hohem Moleculargewicht neben jenem, und meist so vorwiegend, daß es anfangs für das einzige unter diesen Bedingungen aus dem Hydroäther entstehende basische Product gehalten wurde. Namentlich, oder fast ausschließlic, scheint es sich zu bilden, wenn die Chlorwasserstoffsäure längere Zeit bei höherer Temperatur und in nicht zu großer Verdünnung auf den Aether einwirkt. Es läßt sich aus den höher siedenden Producten als eine zwischen 255 und 260° destillirende Flüssigkeit isoliren, deren Geruch nur schwach alkalisch ist, aber beim Erwärmen, besonders in wässriger Lösung äußerst stechend wird. Sie ähnelt hierdurch den polymeren Pyridinbasen und namentlich

dem als Nebenproduct bei der Entstehung des Collidins aus Aldehydammoniak auftretenden Dicollidin.

Der Versuch, das Moleculargewicht des Dicollidintetrahydrürs durch die Bestimmung seiner Dampfdichte nach V. Meyer's Methode zu ermitteln, ist nicht ausführbar, weil es sich bei der Temperatur des siedenden Diphenylamins (310°) nicht unerheblich zersetzt. Dagegen erhält man über seine Moleculargröße durch die Analyse der Jodwasserstoffverbindung Aufschluss, insofern als es sich, trotz der zwei in ihm vorhandenen Stickstoffatome, als einsäurige Basis verhält.

*Jodwasserstoffsäures Tetrahydrodicollidin*,  $C_{16}H_{26}N_2, HJ$ , wird auf die beim Dihydrocollidin angegebene Weise dargestellt; es ist in Wasser und auch in Alkohol außerordentlich leicht löslich, wird aus letzterer Lösung nur durch Zusatz von viel Aether gefällt und krystallisirt schwierig und schlecht. Die zuerst sich ausscheidenden Partien enthalten meist noch geringe Mengen des entsprechenden Dihydrocollidinsalzes, da ihr Gehalt an Jod meist  $1\frac{1}{2}$  bis 2 pC. höher gefunden wird, als obiger Formel entspricht.

Die Analyse des Salzes ergab, entsprechend der Schwierigkeit, es ganz rein darzustellen, nur mit annähernder Genauigkeit auf die Formel  $C_{16}H_{26}N_2, HJ$  stimmende Zahlen.

0,1410 g gaben 0,0900 AgJ.

0,2072 " " 0,3840  $CO_2$  und 0,1454  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_{16}H_{26}N_2, HJ$	Gefunden
C	51,34	50,51
H	7,22	7,86
J	33,96	34,49.

Auch das *Platindoppelsalz* krystallisirt nur schwierig; es fällt durch Vermischen der Base mit angesäuertem alkoholischem Platinchlorid als langsam erstarrendes Oel nieder. In demselben verhält sich die Base, wie die Analyse zeigt, zweisäurig.

0,1600 g gaben 0,1705  $CO_2$ , 0,0630  $H_2O$  und 0,0478 Pt.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2, H_2PtCl_6$	Gefunden
C	29,18	29,06
H	4,26	4,38
Pt	29,93	29,89.

Dicollidintetrahydrür ist eine schwache Basis, welche die meisten Metalloxyde nicht aus ihren Salzen fällt; nur mit Zink-, Kobalt- und Quecksilberoxydsalzen, sowie mit Bleinitrat entsteht ein schwacher Niederschlag und mit Kupfersulfat eine beim Erwärmen hellgrün werdende pulverige Ausscheidung.

Silbernitrat und ammoniakalische Silberlösung werden bei anhaltendem Kochen unter Ausscheidung schwarzer Flocken reducirt.

Das Dicollidintetrahydrür ist wohl das erste synthetisch dargestellte Polymere eines theilweise hydrogenisirten Pyridinderivates. Durch die Untersuchungen von Cahours und Étard\*) ist das Nicotin als Dipyridintetrahydrür erkannt worden, da es durch Ferridcyankalium in alkalischer Lösung zu einem Dipyridin oxydirt wird. Die hier besprochene Base ist somit vielleicht das sechste Homologon der Tabaksbase.

Bisweilen entstehen aus Hydrocollidindicarbonsäureäther unter den angegebenen Bedingungen noch sehr geringe Mengen eines mit Wasserdampf fast gar nicht übergehenden basischen Products, welches über  $320^{\circ}$  siedet. Seine Salze sind ohne Ausnahme amorph und zerfließlich, daher nicht in zur Analyse tauglichem Zustande zu erhalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß es das dritte Polymere des Collidindihydrürs, das Tricollidinhexahydrür, darstellt.

### *β. Stickstofffreies Zersetzungsproduct.*

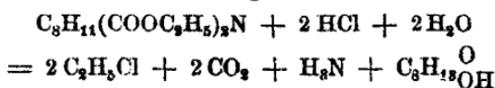
Das neben den besprochenen Basen entstehende indifferente Spaltungsproduct wird durch Destillation des Röhren-

\*) Compt. rend. **96**, 275 ff.

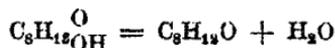
inhalts mit Wasserdämpfen aus saurer Lösung als ein farbloses oder gelbliches Oel erhalten, welches, der übergegangenen Flüssigkeit durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen, nach dem Abdestilliren des letzteren und nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat schon bei der ersten Destillation vollkommen zwischen 207 und 212°, bei der zweiten zwischen 208 und 210° übergeht. Dasselbe ist indessen trotz seines constanten Siedepunkts kein einheitlicher Körper, sondern enthält, wie mehr als zwanzig Analysen der aus verschiedenen Portionen dargestellten Flüssigkeit gezeigt haben, zwar stets 9,7 bis 10,0 pC. Wasserstoff, aber wechselnde Mengen von Kohlenstoff. Der Gehalt an diesem schwankte zwischen 70,5 und 75,5 pC., lag aber zumeist innerhalb der engeren Grenzen von 72 bis 75 pC. Diese Zahlen deuten darauf hin, daß das Oel aus einem Gemisch der nach den Formeln  $C_8H_{14}O_2$  und  $C_8H_{12}O$  zusammengesetzten Verbindungen besteht.

	Berechnet für		Mittel der Versuche
	$C_8H_{14}O_2$	$C_8H_{12}O$	
C	67,61	77,42	70,5-75,5
H	9,86	9,68	9,7-10,0
O	22,53	12,90	—
	100,00	100,00.	

Die Entstehung derselben aus Hydrocollidindicarbonsäureäther wird durch die Gleichungen :



und



leicht erklärt. Denselben entsprechend würde also, unter gleichzeitiger Abspaltung beider äthylirten Carboxyle, der Stickstoff als Ammoniak austreten und durch Sauerstoff und Hydroxyl ersetzt werden, der so entstandene Körper  $C_8H_{14}O_2$

aber wiederum theilweise durch Wasserverlust in die Verbindung von der Formel  $C_8H_{12}O$  übergehen. Diese Vermuthung wird dadurch bestätigt, dafs man den Kohlenstoffgehalt der Flüssigkeit dem für die Formel  $C_8H_{12}O$  berechneten sehr nahe bringen kann, wenn man sie nochmals mit Wasser oder sehr verdünnter Salzsäure auf hohe Temperatur erhitzt, indem alsdann der bei der Entstehung des Oels nur partiell sich vollziehende Procefs der Wasserabspaltung zu Ende geführt wird. So gewinnt man das

*Keton*,  $C_8H_{12}O$ , in fast reinem Zustande als eine angenehm riechende bewegliche Flüssigkeit, welche bei 208 bis 209° siedet.

1. 0,2182 g gaben 0,6114  $CO_2$  und 0,1925  $H_2O$ .
2. 0,2537 " " 0,7136 " " 0,2321 "

	Berechnet für $C_8H_{12}O$	Gefunden	
		1.	2.
C	77,42	76,42	76,71
H	9,68	9,80	9,99.

Zur Controle der Richtigkeit dieser Formel wurde noch die Dampfdichte der Substanz nach der Methode von V. Meyer im Dampfe des Amylbenzoats bestimmt. Dieselbe beträgt nach zwei genau übereinstimmenden Versuchen 4,20, in hinreichender Uebereinstimmung mit der berechneten von 4,29 (bezogen auf Luft).

Dieser Körper wird von einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron langsam, aber in grossen Mengen aufgenommen und durch Erwärmen mit Natriumcarbonat wieder unverändert abgeschieden; er erweist sich durch dieses Verhalten, bei Abwesenheit aldehydartiger Eigenschaften, als ein Keton, und insbesondere als ein solches, dessen Carbynyl direct mit Methyl in Verbindung steht, wie dies die Formel  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$  zum Ausdruck bringt. Dieselbe kann, in Anbetracht, dafs der Hydrocollidindicarbonsäureäther drei

Methyle enthält, welche bei der Bildung dieses Ketons intact bleiben, noch weiter in folgende aufgelöst werden:  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Jedenfalls ist es ein ungesättigtes Keton der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}$ , zu welcher auch das Phoron gehört.

Natriumamalgam wirkt auf das Keton in alkoholischer Verdünnung unter starker Erwärmung ein und der nascente Wasserstoff wird so energisch gebunden, dafs kaum eine Gasentwicklung bemerkbar ist. Der neu entstandene Körper ist ein Oel von sehr hohem Siedepunkte, welches nicht näher untersucht worden ist.

Mit Brom vereinigt sich das Keton ebenfalls so heftig, dafs man beide Substanzen mit Schwefelkohlenstoff verdünnt auf einander einwirken lassen mufs. Hierbei bildet sich zunächst, ohne dafs Bromwasserstoff auftritt, ebenfalls ein Oel, welches wahrscheinlich das Tetrabromid  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{O}$  darstellt. Isolirt man dasselbe und läfst sodann direct Brom im Ueber- schusse einwirken, so wird es unter starker Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff fest. Der so erhaltene Körper ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in sehr feinen wolligen, zu kugelartigen Aggregaten vereinigten Nadelchen vom Schmelzpunkte  $138^\circ$  zu erhalten, und alsdann entsprechend der Formel  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}$  oder  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}$  zusammengesetzt.

1. 0,2061 g gaben 0,1670  $\text{CO}_2$  und 0,0288  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,2635 " " 0,2142 " " 0,0373 "
3. 0,1787 " " 0,3024 AgBr.
4. 0,1848 " " 0,3148 "

	Berechnet für		Gefunden			
	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}$	1.	2.	3.	4.
C	21,82	21,92	22,09	22,17	—	—
H	1,82	1,37	1,56	1,57	—	—
Br	72,72	73,06	—	—	72,18	72,49.

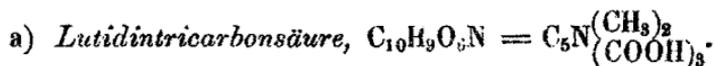
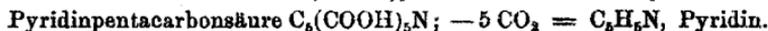
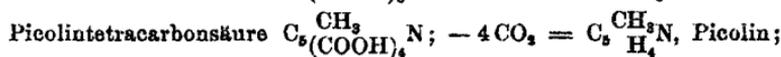
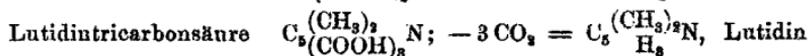
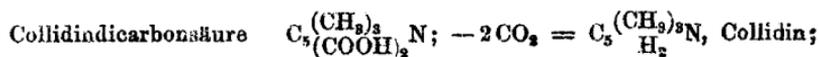
Hiernach wirkt das Brom im zweiten Stadium nur oxydirend, nicht zugleich auch substituierend. Dem entsprechend entsteht

derselbe Körper eben so auch durch die Einwirkung sehr concentrirter Salpetersäure auf das ölige Additionsproduct.

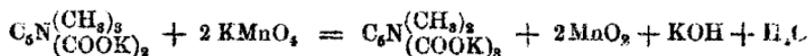
### V. Oxydationsproducte der Collidindicarbonsäure.

In sämmtlichen bisher betrachteten Verbindungen ist die Existenz dreier Methylene vorausgesetzt, aber noch nicht bewiesen worden. Der Nachweis derselben wird in diesem Abschnitte durch die Natur der Oxydationsproducte der Collidindicarbonsäure geliefert. Wie in allen ächten Pyridinderivaten die in ihnen etwa vorhandenen Alkoholradicale zu Carboxylen oxydirt werden können, so muß auch die Zahl der in der Collidindicarbonsäure enthaltenen Alkyle der Zahl der bei der Oxydation an ihre Stelle tretenden Carboxyle entsprechen. Da nun hierbei aus dieser Dicarbonsäure zuerst eine Tri- dann eine Tetra- und schließlich eine Pentacarbonsäure entsteht, so wird dadurch die Anwesenheit dreier Methylene in derselben bewiesen.

Die Polycarbonsäuren selbst bilden sammt den aus ihnen durch Abspaltung von Kohlendioxyd hervorgehenden Basen folgende zusammenhängende Reihe :



Die Oxydation der Collidindicarbonsäure wird unter allen Umständen durch Behandlung ihres Kaliumsalzes mit der entsprechenden Menge von Kaliumpermanganat ausgeführt. Die Lutidintricarbonsäure, als erstes Oxydationsproduct, erhält man vorwiegend, wenn man, entsprechend der Gleichung :



28,5 g scharf getrocknetes collidindicarbonsaures Kalium und 31,6 g übermangansaures Kalium, in 1 bis 1½ Liter Wasser löst und zum Sieden erhitzt, während man zur Abstumpfung des freiwerdenden Kalis und zur Vermeidung des durch ausgeschiedenes Mangansuperoxyd leicht eintretenden Stofsens einen langsamen Strom von Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit leitet. Nach innerhalb ein bis zwei Stunden eingetretener Entfärbung wird heifs vom Braunstein abfiltrirt und letzterer nochmals mit Wasser ausgekocht, da er beträchtliche Mengen von Kaliumsalzen zurückhält. Die vereinigten, stark eingengten Filtrate werden mit Bleinitrat in nicht zu grossem Ueberschusse gefällt und der hierdurch entstehende, leicht auszuwaschende Niederschlag in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit wird eingedampft; die sich zuerst ausscheidenden Partien bestehen aus viel Lutidintricarbonsäure und wenig unveränderter Collidindicarbonsäure. Aus ihnen erhält man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, in welchem sich erstere etwas schwerer als letztere löst, leicht die reine *Lutidintricarbonsäure*:  $C_{10}H_9O_6N + 2 H_2O$ .

1. 0,7693 g dreimal umkrystallisirter, über Schwefelsäure getrockneter Säure verloren bei 125° 0,0988.
2. 0,6216 g, aus voriger durch nochmaliges Umkrystallisiren erhalten, verloren 0,0820.
3. 0,5196 g von anderer Darstellung verloren 0,0672 g.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{10}H_9O_6N + 2 H_2O$	1.	2.	3.
H <sub>2</sub> O	13,07	12,84	13,19	13,13.

4. 0,2041 g wasserfreier Säure gaben 0,3725 CO<sub>2</sub> und 0,0734 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_9O_6N$	
C	50,21	49,78
H	3,81	4,00.

Die Lutidintricarbonsäure ist der Collidindicarbonsäure sehr ähnlich, löst sich aber, wie schon erwähnt, etwas schwerer

auch in siedendem Wasser und scheidet sich aus dieser Lösung langsam in harten, knirschenden Krusten ab, welche unter dem Mikroskop als Rhomboëder erscheinen und von den federartigen, in der Flüssigkeit umherschwimmenden Nadelchen der Dicarbonsäure leicht unterschieden und getrennt werden können. Bei 120° wird die Lutidintricarbonsäure wasserfrei, zieht aber an der Luft langsam wieder Wasser an; entwässert bräunt sie sich gegen 200° und bei 212° schmilzt sie unter stürmischer Entwicklung von Kohlendioxyd. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bläht sie sich stark auf und entwickelt Dämpfe von Lutidin.

Die neutralen Salze der Lutidintricarbonsäure sind mit Ausnahme des Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulsalzes leicht löslich. Dem entsprechend giebt die mit Ammoniak kochend neutralisirte Lösung der Säure im Unterschied von Collidindicarbonsäure mit Kupfersulfat keinen, dafür aber mit Quecksilberoxydulnitrat einen schweren weissen Niederschlag, welcher sich beim Kochen leicht löst und beim Erkalten unverändert wieder abscheidet. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung, sondern bei anhaltendem Kochen eine schwache gelbliche Fällung.

Das neutrale Kaliumsalz ist zerfließlich, das entsprechende Ammonsalz zwar auch sehr leicht löslich, aber luftbeständig. Genauer untersucht wurden die Salze der alkalischen Erden, welche, durch Kochen der Säure mit den betreffenden Carbonaten und Eindampfen der abfiltrirten Flüssigkeit erhalten, ebenfalls sämmtlich sehr leicht löslich sind und schlecht oder gar nicht krystallisiren.

Das *Baryumsalz*,  $C_5N\left\{\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ (COOba)_3 \end{matrix}\right. + 4 (?) H_2O$ , scheidet sich beim starken Eindampfen seiner wässrigen Lösung in lockeren, mikroskopisch kleinen Nadelchen ab, welche äußerst hygroskopisch sind. In Folge dessen gaben die Wasserbestimmungen keine ganz scharfen Resultate; dieselben entsprechen

jedoch am besten den für 4 Mol.  $H_2O$  berechneten Werthen. Auch die Baryumbestimmung des lufttrockenen Salzes, welches 40,02 pC. Ba enthalten müßte, macht diesen Wassergehalt wahrscheinlich :

0,4824 g gaben 0,3240  $BaSO_4$ , entspr. 0,1909 oder 39,57 pC. Ba.

Das *Calciumsalz*,  $C_5N(CH_3)_2(COOca)_3 + 4H_2O$ , bildet eine ebenfalls sehr leicht lösliche, beim Eindampfen gallertartig ausfallende Masse, welche auch unter dem Mikroskop vollkommen amorph erscheint. Es verliert 3 Mol. Wasser leicht bei 120 bis 130°, das vierte nur schwierig über 200°

0,7534 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 210° 0,1498, entspr. 19,88 pC.  $H_2O$ .

0,5932 g des wasserfreien Salzes gaben 0,1650 CaO, entspr. 0,1179 oder 19,88 pC. Ca.

Der Wassergehalt berechnet sich nach obiger Formel zu 19,56 pC. und der Calciumgehalt des entwässerten Salzes zu 20,27 pC.

Das *Magnesiumsalz*,  $C_5N(CH_3)_2(CCOmg)_3 + 5H_2O$  stellt eine weiß glitzernde, amorphe Masse dar, welche analog dem entsprechenden Salze der Dicarbonsäure dargestellt wird.

0,3725 g des auf dem Wasserbade getrockneten Salzes verloren bei 160° 0,0910, entspr. 24,42 pC.  $H_2O$ .

0,2440 g desselben gaben 0,0400 MgO, entspr. 0,0240 g oder 9,83 pC. Mg.

Nach obiger Formel berechnet:  $H_2O = 24,86$  pC., Mg = 9,94 pC.

Das *Silbersalz*,  $C_5N(CH_3)_2(COOAg)$ , entsteht als ein schwierig auszuwaschender schleimiger Niederschlag durch Zusatz von Silbernitrat zu lutidintricarbonsauren Salzen. Er ist nicht lichtempfindlich, bräunt sich aber oberflächlich beim Trocknen bei 105° und zersetzt sich auch bei vorsichtigem Erhitzen unter lebhaftem Erglühen und Funkensprühen. Vielleicht wegen dieses Verhaltens wurde der Gehalt an Silber stets um 1 bis 2 pC. zu niedrig gefunden, während durch eine gut geleitete Verbrennung für Kohlen- und Wasserstoff mit den berechneten

Werthen von 21,43 pC. C und 1,07 pC H übereinstimmende Zahlen erhalten wurden.

0,2955 g gaben 0,2310 CO<sub>2</sub> und 0,0450 H<sub>2</sub>O, entspr. 21,32 pC. C und 1,69 pC. H.

Ein zweifach-saures Kaliumsalz,  $C_5N(\overset{(CH_3)_2}{COOH})_2 + 2H_2O,$   
COOK

welches bei der Darstellung der Picolintetracarbonsäure als Nebenproduct aufgefunden wurde und dessen Entstehung daher bei dieser erwähnt werden wird, krystallisirt in zu Drusen gruppirten glänzenden Nadelchen, ist ziemlich leicht löslich und besitzt saure Reaction.

0,2947 g lufttrockenes Salz gaben 0,0652 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, entspr. 0,03684 g oder 12,50 pC. K.

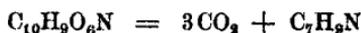
0,3259 g desgl. gaben 0,0720 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, entspr. 0,04068 oder 12,49 pC. K.

Obiger Formel entspricht ein Kaliumgehalt von 12,46 pC.

Dafs es der hier behandelten, und keiner isomeren Säure zugehört, wurde daraus erkannt, dafs seine mit Ammoniak neutralisirte Lösung alle für die neutralen Salze der Säure oben angegebenen Reactionen zeigte.

Lutidintricarbonsäure löst sich in erwärmter Salzsäure aufserordentlich leicht auf. Die hierbei zweifellos gebildete Chlorwasserstoffverbindung scheidet sich selbst nach starkem Eindampfen nur durch Zusatz von Alkohol theilweise als ein fast unkrystallinisches Pulver aus, von dessen Analyse abgesehen werden mufste, da es schwierig trocken zu erhalten ist und an der Luft Salzsäure zu verlieren scheint. Auch das Platindoppelsalz besitzt dieselben der Analyse hinderlichen Eigenschaften.

*Lutidin*,  $C_7H_9N = C_5\overset{(CH_3)_2}{\underset{H_3}{N}}$ . — Zur Darstellung dieser, aus der Tricarbonsäure im Sinne der Gleichung

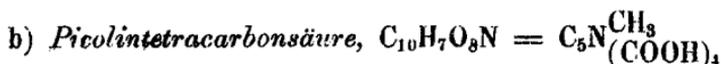


entstehenden Base braucht man nicht von der reinen Säure auszugehen, sondern kann das durch Oxydation gewonnene

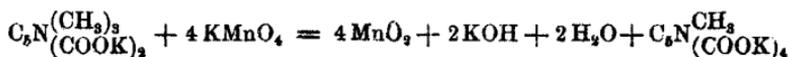
Gemisch der rohen Kaliumsalze, mit der zwei- bis dreifachen Menge Kalk innig gemengt, erhitzen; hierbei sammelt sich in der gekühlten Vorlage ein dunkelbraunes Oel an und der Rückstand ist, was bei der analogen Darstellung des Collidins gar nicht der Fall ist, durch abgeschiedene kohlige Massen stark dunkel gefärbt. Die Flüssigkeit siedet nach dem Trocknen über festem Kalihydrat zwischen 140 und 170°, geht aber größtentheils zwischen 150 und 160° über. Aus dieser Fraction, welche ein Gemisch von viel Lutidin mit wenig Collidin ist, wird das letztere durch Zugabe einer 25 bis 30 procentigen Lösung von Chromsäure als festes, schwer lösliches Dichromat größtentheils abgeschieden; während das erstere, da dessen Dichromat ein leichter lösliches Oel ist, in der von Krystallen scharf abgesogenen Flüssigkeit sich befindet. Die aus derselben durch Kalilauge wieder frei gemachte Base siedet zum weitaus größten Theile zwischen 154 und 155° und ist dann entsprechend dem Platingehalte des Platindoppelsalzes fast reines Lutidin.

0,3020 g gaben 0,0945 Pt, entsprechend 31,26 pC. Pt. Lutidinplatinchlorid enthält 31,49 pC. Pt.

Aus den hier mitgetheilten Beobachtungen geht übrigens hervor, dass unter den angegebenen Bedingungen zwar der größte Theil der Collidindicarbonsäure in Lutidintricarbonsäure verwandelt wird, eine geringe Menge aber doch eine weitere Oxydation erfährt und eine dem entsprechende Partie unverändert bleibt.

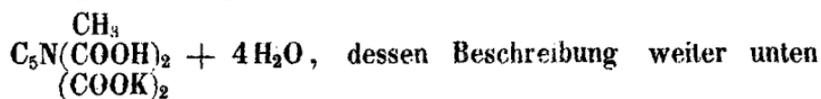


Diese Säure entsteht vorwiegend durch mehrstündiges Kochen der Lösungen von collidindicarbonsaurem und übermangansaurem Kalium in den der Gleichung



entsprechenden Mengenverhältnissen. Es empfiehlt sich hier jedoch nicht, analog der Gewinnung der Lutidintricarbonsäure, aus dem Gemenge der rohen Kaliumsalze die Säure mit Hülfe ihrer Blei- oder Silberniederschläge zu isoliren, weil dieselben zum Theil aus kaliumhaltigen Doppelsalzen bestehen. Ueber deren Natur wird bei der Behandlung der Pyridinpentacarbonsäure Aufklärung gegeben werden.

Man stellt zunächst ein saures Kaliumsalz dar : Die sehr stark eingedampfte Lösung wird mit concentrirter Salpetersäure in nicht zu grossem Ueberschusse versetzt, wodurch ein starker krystallinischer Niederschlag entsteht, welcher bei geeigneten Verhältnissen sämmtliche organische Säuren in Form von sauren Kaliumsalzen enthält, während der gebildete Salpeter in Lösung bleibt. Durch Umkrystallisiren trennt man zunächst die am schwersten löslichen Antheile, welche Pyridinpentacarbonsäure enthalten, von den in der Lösung bleibenden, und gewinnt aus letzteren durch häufige Wiederholung dieser Operation ein Salz von der Zusammensetzung



folgt. Nachdem man sich durch die Wasser- und Kaliumbestimmung von der absoluten Reinheit desselben überzeugt hat, wird es in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung mit viel überschüssiger concentrirter Schwefelsäure versetzt und wiederholt mit grossen Mengen von Aether ausgeschüttelt. Aus diesem Extracte destillirt man den Aether ab, löst den Rückstand in wenig Wasser und läßt die so gewonnene Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten. Hierbei scheidet sich die reine

*Picolintetracarbonsäure*,  $\text{C}_5\text{N}(\overset{\text{CH}_3}{\text{COOH}})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , in kleinen, aber wohl ausgebildeten glänzenden Prismen aus, welche ihre 2 Mol. Krystallwasser bei  $120^\circ$  verlieren.

0,1615 g lufttrockener Säure gaben 0,2330 CO<sub>2</sub> und 0,0535 H<sub>2</sub>O.  
 0,4470 g desgleichen verloren bei 120° 0,0537.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>8</sub> N + 2 H <sub>2</sub> O	Gefunden
C	39,34	39,35
H	3,61	3,67
2 H <sub>2</sub> O	11,80	12,00.

Picolintetracarbonsäure löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol und schwer in Aether. Entwässert schmilzt sie bei 199° unter lebhafter Zersetzung. Sie besitzt stark ausgeprägt saure Eigenschaften. Ihre neutralen Salze ähneln im Allgemeinen denen der bisher besprochenen Säuren; sie krystallisiren schlecht oder gar nicht; die der Alkalien sind sehr leicht, die der alkalischen Erden mit Ausnahme des Magnesiumsalzes sehr schwer löslich. Erstere werden durch Mineralsäuren in schwerer lösliche, gut krystallisirende saure Salze verwandelt.

Die freie Säure ruft im Unterschiede von der ihr sonst sehr ähnlichen Pentacarbonsäure in verdünnter Lösung von Chlorbaryum keine, in concentrirter nur eine schwache Trübung hervor; Chlorcalcium wird von ihr nur langsam und unvollständig, rasch bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, essigsäures Baryum sofort gelatinös, essigsäures Calcium oft erst beim Erwärmen ebenso gefällt.

Die mit Ammoniak genau neutralisirten Lösungen der freien Säure oder ihrer sauren Kaliumsalze geben mit Magnesium-, Zink-, Mangan-, Nickel-, Kobalt-, Kupfer- und Quecksilberoxydsalzen keinen, mit Eisenchlorid einen gelblichen, mit Chromalaun einen grünlichen, mit Thonerde- und Cadmiumsalzen nur einen unbedeutenden weissen Niederschlag; in Quecksilberoxydul-, Blei- und Silbersalzen entstehen dicke, weisse, beim Kochen unveränderliche Fällungen. Eisenoxydulsalze (Mohr'sches Salz) erzeugen eine dunkel weinrothe Färbung, welche auch bei Zusatz von Eisessig bestehen bleibt.

Genauer untersucht wurden folgende Salze :



dessen Darstellung bereits bei der freien Säure angegeben worden ist, krystallisirt in grossen compacten Tafeln von rhombischem Habitus, welche sich in heissem Wasser leicht lösen und saure Reaction besitzen. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Säure wurde es wiederholt analysirt.

1. 0,6118 g lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,1075 g.
2. 0,4385 g " " " " " 0,0764 g.
3. 1,5269 g " " " " " 0,2644 g.

Berechnet

Gefunden

		Gefunden		
		1.	2.	3.
H <sub>2</sub> O	17,27	17,57	17,42	17,33.
1.	0,2080 g des entwässerten Salzes gaben	0,0818 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .		
2.	0,4404 g desgleichen gaben	0,1740 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .		
3.	0,3621 g " " "	0,1437	"	
4.	0,2830 g gaben	0,3565 CO <sub>2</sub> und 0,0445 H <sub>2</sub> O.		

Berechnet für  
C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>K<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N

Gefunden

		Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	34,78	—	—	—	34,55
H	1,45	—	—	—	1,75
K	22,61	22,23	22,33	22,43	—

Ueber Schwefelsäure verliert das Salz unter Trübung rasch 2 Mol. Wasser, die zwei übrig bleibenden aber nur sehr langsam. Ein vier Tage lang über Schwefelsäure aufbewahrtes Salz enthielt nur noch 9,23 pC. Wasser, in naher Uebereinstimmung mit dem für 2 Mol. H<sub>2</sub>O berechneten Gehalt von 9,45 pC.; in einem auf gleiche Weise behandelten Salz wurden nach acht Tagen aber immer noch 8,79 pC. Wasser gefunden.



erhält man durch Zusatz von Schwefelsäure zu der heiss ge-

sättigten wässerigen Lösung des vorher beschriebenen Salzes, aus welcher es alsdann beim Erkalten in spiefsigen Nadeln krystallisirt.

0,5400 g lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0580, entsprechend 10,74 pC. H<sub>2</sub>O, und hinterliessen geglüht 0,1058 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, entsprechend 0,0598 oder 11,08 pC. K.

Nach obiger Formel berechnet 10,49 pC. H<sub>2</sub>O und 11,08 pC. K.

Das neutrale *Calciumsalz*,  $C_5N \begin{matrix} CH_3 \\ (COO \\ COO \end{matrix} Ca)_2 + 4 H_2O$ , wird

durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat und Entfernung des überschüssigen Carbonats durch Essigsäure als eine äußerst schwer lösliche, kaum krystallinische Masse erhalten, welche erst über 200° alles Wasser verliert.

0,5232 g verloren bei 220° getrocknet 0,0880, entsprechend 16,82 pC. H<sub>2</sub>O, und gaben 0,1405 CaO, entsprechend 0,1004 oder 19,19 pC. Ca.

Für obige Formel wird der Wassergehalt zu 17,26 pC. und der Calciumgehalt zu 19,19 pC. berechnet.

Das *Magnesiumsalz*,  $C_5N \begin{matrix} CH_3 \\ (COO \\ COO \end{matrix} Mg)_2 + 6 H_2O$ , gleicht

völlig den vorher beschriebenen Salzen dieses Metalls. Es wird gleichfalls erst gegen 200° völlig wasserfrei.

0,2888 g verloren bei 200° 0,0750, entsprechend 25,97 pC. H<sub>2</sub>O und gaben 0,0555 MgO, entsprechend 0,0333 oder 11,54 pC. Mg. Berechnet werden 25,65 pC. H<sub>2</sub>O und 11,40 pC. Mg.

*Picolin*, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N = C<sub>5</sub>N  $\begin{matrix} H_4 \\ CH_3 \end{matrix}$ . — Das aus der Tetracarbon- säure im Sinne der Gleichung :



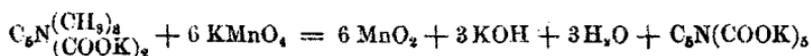
entstehende Picolin wurde ganz analog wie das Lutidin dargestellt. Es konnte jedoch nur in sehr geringer Menge als eine gegen 135° siedende Flüssigkeit erhalten werden, deren Identität mit einer der drei bisher bekannten Basen daher nicht zu ermitteln war.

0,2105 g des Platindoppelsalzes gaben 0,0684 Pt, entsprechend 32,54 pC. Pt. Für Picolinplatinchlorid berechnet 32,94 Pt.

c) *Pyridinpentacarbonsäure*,  $C_{10}H_5O_{10}N = C_5N(COOH)_5$ .

Das durch Verwandlung sämtlicher in der Collidindicarbonsäure enthaltenen Methylene in Carboxyle entstehende letzte Oxydationsproduct ist eine Verbindung, welche als vollkommen carboxylirtes Pyridin ein ähnliches Interesse beansprucht, wie die Mellithsäure als Percarboxylbenzol.

Die Oxydation des collidindicarbonsauren Kaliums mit der der Gleichung



entsprechenden Menge von Kaliumpermanganat verläuft indefs gegen Ende so langsam, dafs die Flüssigkeit bisweilen selbst nach tagelangem Kochen noch nicht entfärbt ist. Da nun hierbei auferdem stets ein Theil der gebildeten Polycarbonsäuren zu Oxalsäure oxydirt wird, welche von der Pyridinpentacarbonsäure nicht zu trennen ist und trotzdem eine entsprechende Menge derselben auf niedrigeren Oxydationsstufen stehen bleibt, so nimmt man zweckmäfsiger eine etwas geringere, als die der theoretischen entsprechende Quantität von übermangansaurem Kalium. Am vortheilhaftesten erwies sich die Anwendung von 38 g des letzteren auf 12 g collidindicarbonsaures Kalium.

Die Darstellung der freien Säure gelingt hier unter keinen Umständen durch Zersetzung der aus den rohen Kaliumsalzen darstellbaren Blei-, Silber- oder Quecksilberoxydulniederschläge vermittelt Schwefelwasserstoff. Da dieselben nämlich stets Kalium enthalten und höchst wahrscheinlich eine

den Formeln  $C_5N\begin{matrix} (COOM')_4 \\ COOK \end{matrix}$  und  $C_5N\begin{matrix} (COO^{M''})_2 \\ COOK \end{matrix}$  entsprechende

Zusammensetzung haben, werden dieselbe durch Schwefelwas-

serstoff in saure Kaliumsalze und nicht in freie Säure übergeführt.

Diese sauren Salze kann man aber bequemer, wie schon bei der Picolintetracarbonsäure angegeben, aus dem Rohproducte durch concentrirte Salpetersäure fällen und durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren in einheitliche Producte zerlegen. Aus den so erhaltenen unten eingehend zu beschreibenden reinen Salzen von den Formeln  $C_5N(COOH)_4COOK$  und  $C_5N(COOH)_3(COOK)_2$  wird alsdann die Säure, ebenfalls genau wie die Tetracarbonsäure, durch viel überschüssige Schwefelsäure frei gemacht und durch große Mengen von Aether extrahirt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Masse ist die freie

*Pyridinpentacarbonsäure*,  $C_5N(COOH)_5 + 2H_2O$ ; sie ist eine undeutlich krystallinische Substanz, in Wasser äußerst leicht, in Aether äußerst schwer löslich. Wegen dieses Verhaltens bedarf man auch zur Gewinnung etwa eines Gramms der Säure mindestens eines halben Liters Aether. Ueber Schwefelsäure getrocknet enthält sie gemäß obiger Formel 2 Mol. Wasser, welche sie bei  $120^\circ$  vollkommen verliert.

0,7090 g verloren bei  $120^\circ$  0,0775, entsprechend 10,93 pC.  $H_2O$ .

Der für 2 Mol.  $H_2O$  berechnete Wassergehalt beträgt 10,75 pC.

1. 0,2900 g wasserfrei gaben 0,4220  $CO_2$  und 0,0540  $H_2O$ .
2. 0,2701 g " " 0,3930 " " 0,0488 "

	Berechnet für $C_{10}H_6O_{10}N$	Gefunden	
		1.	2.
C	40,14	39,66	39,67
H	1,67	2,07	2,01.

Pyridinpentacarbonsäure schmeckt und reagirt sehr stark sauer; ihre auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten langsam zu einem Gewirr mikroskopischer Nadelchen von der oben angegebenen

**Zusammensetzung.** Nach dem Entwässern bei 120° schwärzt sie sich bei 200° und ist bei 220°, ohne sich vorher verflüssigt zu haben, vollkommen zersetzt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech entwickelt sie stechend saure Dämpfe, bei Gegenwart von Kalk den intensiven Geruch des Pyridins.

Sie gehört zu den stärksten organischen Säuren; am ähnlichsten ist ihr unter diesen die Oxalsäure, unter den anorganischen die Phosphorsäure. Gleich diesen beiden besitzt sie eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von sauren und von Doppelsalzen. Mineralsäuren verwandeln die leicht löslichen neutralen Salze der Alkalimetalle in schwer lösliche, gut kristallisirende saure Salze; umgekehrt bilden sich aus letzteren oder auch aus der freien Säure und Acetaten stets die neutralen Salze unter Freiwerden von Essigsäure. Sogar mit Chlorbaryumlösung giebt die freie Säure sofort einen starken Niederschlag des neutralen Baryumsalzes, welcher sich erst in sehr viel überschüssiger Salzsäure wieder löst; auch Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulnitrat werden von ihr gefällt. Von diesen Niederschlägen löst sich namentlich der letztere ebenfalls nur schwierig in überschüssiger Salpetersäure auf. Charakteristisch für die Säure sind ferner eigenthümliche, in Wasser, Essigsäure und Ammoniak unlösliche, vollkommen amorphe Doppelsalze, deren Zusammensetzung der allgemeinen

Formel  $C_5N \begin{pmatrix} COO \\ COO^{M''} \end{pmatrix}_2$  entspricht, in welcher M'' Calcium oder

Blei, M' Kalium, Natrium oder Ammonium bedeutet. Dieselben besitzen durch ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten mit

der phosphorsauren Ammonium-Magnesia  $POO \begin{matrix} O \\ Mg \\ ONH_4 \end{matrix}$  einige Aehn-

lichkeit. Man erhält sie aus den Lösungen der Säure oder ihrer sauren Salze in überschüssigem Kalium-, Natroun- oder

Ammoniumacetat durch Zusatz von Calciumchlorid oder Bleinitrat als gelatinöse Fällungen.

Die Lösungen der neutralen pyridinpentacarbonsauren Salze fallen zwar nicht Magnesium-, Kobalt-, Nickel-, Aluminium- und Quecksilberoxydsalze, geben aber mit Mangansalzen einen starken gelblichen Niederschlag, welcher sich in überschüssiger Essigsäure nicht löst, mit Chrom- und Eisenoxydsalzen eine grünliche, resp. gelbe und mit Kupfersulfat eine himmelblaue Fällung. Am charakteristischsten ist ihr Verhalten gegenüber Eisenoxydulsalzen (M o h r 'schem Salze). Mit diesem erzeugen sie, wenn im Ueberschusse vorhanden, eine dunkelrothe Färbung, welche durch Zusatz von Eisessig erst noch intensiver wird, dann aber langsam ins Violette übergeht, worauf allmählig ein eben so gefärbter Niederschlag entsteht. Erwärmen beschleunigt diese Umwandlungen.

Von den Salzen sind die folgenden genauer untersucht worden :

Das vierfach-saure Kaliumsalz,  $C_5N(COOH)_4 + 3$  oder  $+ 2 H_2O$ , dient wie das folgende zur Darstellung der freien Säure auf die oben angegebene Weise, und wird, als sehr schwer löslich, aus dem mit viel überschüssiger Salpetersäure versetzten Gemenge der rohen Kaliumsalze und zwar aus den sich zuerst ausscheidenden Partien durch wiederholtes Umkrystallisiren in Form glänzender Nadeln erhalten. Bei  $150^\circ$  wird es wasserfrei und ist dann nach obiger Formel zusammengesetzt.

1. 0,2500 g gaben 0,3255  $CO_2$  und 0,0348  $H_2O$ .
2. 0,2214 g " 0,0460  $K_2CO_3$ .
3. 0,2250 g " 0,0460 "
4. 0,2964 g " 0,0605 "

	Berechnet für $C_{10}H_4KO_{10}N$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	35,61	35,51	—	—	—
H	1,18	1,46	—	—	—
K	11,57	—	11,71	11,52	11,53

Das Salz krystallisirt für gewöhnlich, bei langsamer Ausscheidung in glänzenden, verworrenen, harten Nadeln, mit 3 Mol. Wasser, welchen ein Wassergehalt von 13,81 pC. entspricht :

1.	0,2640 g	verloren bei 150°	0,0370,	entsprechend	14,01 pC.	H <sub>2</sub> O.
2.	0,3447 g	" " "	0,0483	"	14,01	" "
3.	0,5776 g	" " "	0,0812	"	14,06	" "
4.	1,3848 g	" " "	0,1870	"	13,50	" "
5.	1,3623 g	" " "	0,1850	"	13,54	" "

Bisweilen aber, namentlich beim raschen Abkühlen der heifs gesättigten Lösung, scheidet es sich in weichen, seidenglänzenden, zu Drusen vereinigten Fasern ab, welche nur 2 Mol. Wasser enthalten :

0,4046 g derselben verloren bei 150° 0,0385, entsprechend 9,59 pC. H<sub>2</sub>O (berechnet für 2H<sub>2</sub>O : 9,65 pC.).

Beim längeren Verweilen in der Flüssigkeit verwandeln sie sich langsam und unter scheinbarer Volumverminderung in die harten, durchsichtigen, 3 Mol. Wasser enthaltenden Krystalle.

0,6010 g des so gewonnenen Salzes verloren bei 150° 0,0825, entsprechend 13,73 pC. H<sub>2</sub>O (berechnet 13,81 pC.).

Dieses vierfach-saure Salz bläht sich beim Erhitzen unter Bildung sonderbarer, schlangentartiger Formen gewaltig auf, wie dies in geringerem Grade auch die übrigen sauren Kaliumsalze dieser Polycarbonsäuren thun; hierbei entwickeln sich Dämpfe von Pyridin und es bleibt reines Carbonat zurück.

Das *dreifach-saure Kaliumsalz*,  $C_5N \begin{matrix} (COOH)_3 \\ (COOK)_2 \end{matrix} + 4$  oder  $3\frac{1}{2} H_2O$ , ist in den Mutterlaugen des vorigen enthalten. Es entsteht namentlich bei Abwesenheit eines grossen Ueberschusses von Salpetersäure und ist auch in den auf Picolintetracarbonsäure verarbeiteten Portionen enthalten. Alsdann bildet es, da es schwerer löslich ist als das entsprechende Salz dieser letzteren Säure, den Hauptbestandtheil der zuerst auskrystallisirenden

Producte. Durch häufiges Umkrystallisiren erhält man es, dem eben erwähnten sehr ähnlich, in harten, glänzenden, würfelartigen Krystallen. Bei rascher Ausscheidung aus seiner wässrigen Lösung ist es nach der Formel  $C_5N(COOH)_3(COOK)_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$  zusammengesetzt, welcher ein Wassergehalt von 14,38 pC. und ein Kaliumgehalt von 17,81 pC. entspricht.

1. 0,3782 g lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0,0544, entspr. 14,38 pC. H<sub>2</sub>O und gaben 0,1182 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, entspr. 17,66 pC. K.
2. 0,5660 g desgl. verloren 0,0807, entspr. 14,26 pC. H<sub>2</sub>O und gaben 0,1769 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, entspr. 17,83 pC. K.

Bei sehr langsamer Krystallisation bindet es 4 Mol. Wasser, unterscheidet sich dann aber äußerlich nur durch besonders schöne Ausbildung seiner Individuen von dem vorigen. Der hiernach berechnete Wassergehalt beträgt 16,11 pC.

1. 0,5640 g verloren bei 150° 0,0900, entspr. 15,96 pC. H<sub>2</sub>O.
2. 0,4059 " " " " 0,0648, " 15,97 " "

Von dem so erhaltenen wasserfreien Salze gaben :

1. 0,1916 g gegläht 0,0704 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, entspr. 20,76 pC. K.
2. 0,5288 " " 0,1928 " " 20,61 " "

Der Formel  $C_5N(COOH)_3(COOK)_2$  entsprechen 20,80 pC. K.

Das *neutrale Kaliumsalz*,  $C_5N(COOK)_5$ , wird durch Eindampfen der sauren Kaliumsalze mit einer Lösung von überschüssigem Kaliumacetat auf dem Wasserbade, Trocknen der feuchten Masse bei 120° und Entfernung des überschüssigen essigsauren Salzes durch Auskochen mit absolutem Alkohol als feinkrystallinisches Pulver erhalten, welches in Alkohol nicht, in Wasser äußerst leicht löslich ist, sich an trockener Luft unverändert hält, an feuchter aber langsam zerfließt, wasserfrei ist und ganz schwach alkalisch reagirt. Beim Erhitzen zersetzt es sich erst bei hoher Temperatur und ohne den Geruch des Pyridins zu entwickeln.

1. 0,2350 g gaben 0,1630  $K_2CO_3$ , entspr. 39,19 pC. K.

2. 0,2653 " " 0,1856 " " 39,53 " "

Der obigen Formel entsprechen 39,87 pC. K.

Das *neutrale Baryumsalz*,  $C_5N(COOBa)_5 + 5\frac{1}{2} H_2O$ , ist das durch seine vollkommene Unlöslichkeit charakteristischste Salz der Säure und fällt durch die freie Säure aus concentrirter Lösung von Chlorbaryum sofort als schwerer amorpher Niederschlag, aus sehr verdünnter langsam als mikrokristallinisches Pulver nieder.

0,3260 g lufttrockenes Salz verloren bei  $150^\circ$  0,0438, entspr. 13,43 pC.  $H_2O$ ; der in starker Salzsäure gelöste Rückstand gab 0,2578  $BaSO_4$ , entspr. 46,49 pC. Ba.

Der obigen Formel entsprechen 13,46 pC.  $H_2O$  und 46,59 pC. Ba.

Das *neutrale Calciumsalz*,  $C_5N(COOCa)_5 + 6 H_2O$ , entsteht nach den früher angegebenen Methoden, bemerkenswerther Weise aber auch durch gelindes Erwärmen der mit einander vermischten, nicht zu verdünnten Lösungen von Chlorcalcium und dreifach-saurem Kaliumsalz. Es ist ein äußerst schwer lösliches, unkrystallinisches Pulver. Die Analysen wurden mit dem so erhaltenen Salze ausgeführt.

1. 0,1845 g verloren bei  $220^\circ$  0,0443, entspr. 24,01 pC.  $H_2O$  und hinterließen geglüht 0,0493 CaO, entspr. 19,09 pC. Ca.

2. 0,3427 g desgl. hinterließen geglüht 0,0920 CaO, entspr. 19,18 pC. Ca.

Nach obiger Formel werden berechnet 24,23 pC.  $H_2O$  und 19,23 pC. Ca.

Das *dreifach-saure Calciumsalz*,  $C_5N \begin{matrix} (COOH)_3 \\ \diagup \\ COO \\ \diagdown \\ COO \end{matrix} Ca + \frac{1}{2} H_2O$ ,

scheidet sich als schwer lösliches sandiges Krystallpulver beim Eindampfen der Lösungen von Chlorcalcium und freier Säure auf dem Wasserbade ab. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter starker Gasentwicklung, aber ohne sich zu schwärzen oder zu erglühen. Der Wassergehalt desselben beträgt nach obiger Formel 2,60 pC., der Calciumgehalt, auf entwässertes Salz bezogen, 11,87 pC.

0,3170 g lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0,0085, entspr. 2,68 pC. H<sub>2</sub>O.

0,3249 g entwässertes Salz gaben 0,0531 CaO, entspr. 11,73 pC. Ca.

0,3085 g desgl. gaben 0,0518 CaO, entspr. 11,99 pC. Ca.

Das *neutrale Magnesiumsalz*, C<sub>5</sub>N(COOmg)<sub>5</sub> + 6 H<sub>2</sub>O, gleicht bezüglich seiner Darstellung und seiner Eigenschaften den entsprechenden Salzen der Tri- und Tetracarbonsäure.

1. 0,3150 g verloren bei 150° 0,0729, entspr. 23,16 pC. H<sub>2</sub>O und gaben 0,0670 MgO, entspr. 12,77 pC. Mg.

2. 0,3265 g verloren 0,0750, entspr. 22,97 pC. H<sub>2</sub>O und gaben 0,0692 MgO, entspr. 12,71 pC. Mg.

Berechnet werden nach obiger Formel 23,38 pC. H<sub>2</sub>O und 12,99 pC. Mg.

Das *Calcium - Ammoniumdoppelsalz*, C<sub>5</sub>N  $\left( \begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \text{Ca} \right)_2$  COONH<sub>4</sub>

+ 5 H<sub>2</sub>O, wurde als Repräsentant der oben erwähnten Doppelsalze genauer untersucht. Es entsteht durch Zusatz von Pyridinpentacarbonsäure zu einer ammoniakalischen Lösung von Chlorcalcium als vollkommen unlöslicher, schleimiger Niederschlag, welcher sich schlecht filtriren und kaum auswaschen läßt. Es muß daher durch Abpressen von der Mutterlauge sorgfältig befreit und über Schwefelsäure getrocknet werden. Beim Kochen mit Natron- oder Kalilauge geht es unter Ammoniakentwicklung in das eben so unlösliche und amorphe Natrium- resp. Kalium-Calciumdoppelsalz über, welches sich auch nicht in Essigsäure löst. Beim Erhitzen auf 150° verwandelt es sich durch den Verlust sämtlichen Wassers und

Ammoniaks in das einfach-saure Calciumsalz, C<sub>5</sub>N  $\left( \begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \text{Ca} \right)_2$  COOH

Die Summe des Wasser- und Ammoniakgehalts beträgt nach obiger Formel 22,20 pC., der Calciumgehalt 16,60 pC. Die analytisch erhaltenen Zahlen zeigen mit diesen genügende Uebereinstimmung.

70 *Hantzsch, Synthese pyridinartiger Verbindungen*

1. 0,2887 g verloren bei 150° 0,0645, entspr. 21,64 pC. (H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>N) und gaben 0,0680 g CaO, entspr. 16,83 pC. Ca.
2. 0,2070 g verloren bei 150° 0,0448, entspr. 21,64 pC. (H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>N) und gaben 0,0490 CaO, entspr. 16,90 pC. Ca.
3. 0,2152 g, aus ganz reiner Pyridinpentacarbonsäure erhalten, verloren 0,0480, entspr. 22,30 pC. (H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>N) und gaben 0,0500 CaO, entspr. 16,59 pC. Ca.

Pyridinpentacarbonsäure verbindet sich weder mit Salzsäure, noch mit Platinchlorid; die sonst stark ausgeprägten basischen Eigenschaften des Pyridins sind durch den Eintritt der fünf Carboxyle in sein Molecul vollkommen paralysirt.

Durch andauernde Einwirkung von Kaliumpermanganat wird die Pyridinpentacarbonsäure, obwohl schwierig, zu Oxalsäure oxydirt. Letztere bildet sich schon, wie oben bemerkt, wenn man collidindicarbonsaures Kalium mit der zur Bildung der Pentacarbonsäure theoretisch erforderlichen Menge von Chamäleon behandelt. Hierbei scheiden sich aus dem mit viel Salpetersäure versetzten Gemenge der Kaliumsalze zuerst harte dicke Prismen von ausgezeichnetem Glanze aus, welche dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen und wohl ausgebildeten Natrolithkrystallen gleichen. Sie sind durch nochmaliges Umkrystallisiren zu reinigen und bestehen aus einem *Doppelsalz von vierfach-pyridinpentacarbonsaurem und einfach-oxalsaurem Kalium*,  $C_5N(COOH)_4 + C_2O_2 \begin{matrix} OH \\ OK \end{matrix} + 5 H_2O$ .

— Der Wassergehalt berechnet sich nach dieser Formel zu 16,22 pC.

1. 0,2555 g lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,0413, entspr. 16,17 pC. H<sub>2</sub>O.
2. 0,3821 g desgl. 0,0612, entspr. 16,02 pC. H<sub>2</sub>O.
3. 0,2842 g " 0,0382 " 16,34 " "

Auch durch die Verbrennungen und Kaliumbestimmungen wurde obige Formel bestätigt.

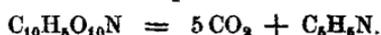
1. 0,2110 g des wasserfreien Salzes gaben 0,2300 CO<sub>2</sub> und 0,0238 H<sub>2</sub>O.

2. 0,2245 g desgl. gaben 0,2530 CO<sub>2</sub>. Die Wasserstoffbestimmung verunglückte.
3. 0,3140 g gaben 0,0916 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> K <sub>2</sub> NO <sub>14</sub>	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	30,97	31,07	30,73	—
H	1,08	1,31	—	—
K	16,77	—	—	16,49.

Auch dieses Salz scheidet sich beim raschen Erkalten seiner heifs gesättigten Lösung in zu Drusen vereinigten seidenglänzenden Nadelchen ab, welche einen geringeren Krystallwassergehalt besitzen, und unter Wasser langsam in ein Aggregat der durchsichtigen harten Krystalle des fünffach-gewässerten Salzes übergehen.

*Pyridin*, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Analog den übrigen Polycarbonsäuren dieser Reihe liefert auch die Pentacarbonsäure beim Erhitzen ihrer Salze mit Kalk die entsprechende Base :



Die Menge des so erhaltenen Pyridins ist indefs eine äusserst geringe, da neben der Reaction, welche seine Entstehung bewirkt, noch viel sekundäre Zersetzungen unter starker Verkohlung der organischen Salze stattfinden. Es war nicht einmal möglich, den Siedepunkt der Base auch nur annähernd zu bestimmen; ihre Anwesenheit konnte überhaupt nur durch die Analyse eines Platindoppelsalzes nachgewiesen werden, welches aus der unter 120° siedenden Flüssigkeit dargestellt wurde.

0,1310 g desselben gaben 0,0455 Pt, entsprechend 34,66 pC. Pt.  
Für Pyridinplatinchlorid berechnet 34,56 pC. Pt.

Die Krystalle desselben besaßen dasselbe Aussehen, wie das aus käuflichem Pyridin dargestellte Salz.

## VI. Allgemeine Betrachtungen.

a) *Ueber die zwischen Acetessigäther und Aldehydammoniak sich vollziehende Condensation.*

Durch die vorliegende Untersuchung ist für das aus Acetessigäther und Aldehydammoniak entstehende Condensationsproduct die Formel  $C_5 \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{matrix} N, H_2$  und die ihr entsprechende Bezeichnung als Dihydrocollidindicarbonsäureäther exact bewiesen. Es lassen sich jedoch aus den festgestellten Thatsachen aufserdem noch einige Schlüsse über den Verlauf des Condensationsprocesses selbst und hierdurch über die Natur des Atomcomplexes  $(C_5NH_2)^v$  ziehen, welcher dem Hydroäther und seinen näheren Derivaten eigenthümlich ist. Und da letzterer leicht in ächte Pyridinverbindungen übergeht, für welche der gemeinsame Bestandtheil  $(C_5N)^v$  charakteristisch ist, so sind diese Betrachtungen auch für die Theorie dieser Körperklasse von Bedeutung.

Der Acetessigäther besitzt unzweifelhaft die Formel  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ ; das Aldehydammoniak ist nach der durch Schiff \*) zwar nicht absolut bewiesenen, aber doch höchst wahrscheinlich gemachten Formel  $CH_3 \cdot CH \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}$  als Aethylidenoxyamin zu betrachten. Da nun im Hydrocollidindicarbonsäureäther das Vorhandensein dreier Methyle constatirt ist, so müssen bei der Condensation sämmtliche Methyle der beiden Componenten unverändert bleiben. Es wird daher, zunächst beim Acetessigäther, in jedem der beiden Molecule aufser dem Carbonyl, das Methylen eine wesentliche Rolle bei diesem Prozesse spielen; dies geht auch daraus hervor, dafs dem Acetessigäther ähnliche Körper, welche zwar ein mit dem

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 165.

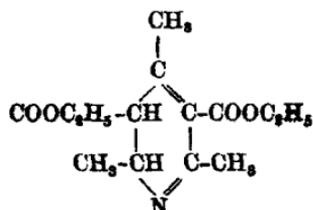
Carbonyl in Verbindung stehendes Methyl, nicht aber ein eben solches Methylen enthalten, wie z. B. Acetameisenäther oder substituirte Acetessigäther, mit Aldehydammoniak nicht in analoger Weise zu reagiren vermögen. Zu ähnlichen Resultaten gelangte Claisen bei seinen Untersuchungen über die Condensation der Aldehyde mit Ketonen \*), insbesondere mit Acetessigäther. Freilich ist der positive Beweis für diese Ansicht durch Darstellung von Condensationsproducten aus Aldehydammoniak und Körpern, welche die Gruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  enthalten, noch zu erbringen. Zu den letzteren dürfte der  $\beta$ -Acetopropionsäureäther und der Propionylpropionsäureäther gehören. Wegen der Schwierigkeit, sich nur einigermaßen beträchtliche Mengen derselben darzustellen, sind experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung bisher noch nicht angestellt worden.

Ueber das Verhalten des Aldehydammoniaks bei der Condensation geben folgende Thatsachen Aufschluss: Der Hydrocollidindicarbonsäureäther enthält, wie ein Blick auf die Formel  $\text{C}_5\text{NH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  zeigt, zunächst kein Hydroxyl; sodann beweist seine Indifferenz gegenüber Jodmethyl die Abwesenheit von durch Alkoholradicale vertretbaren Wasserstoffatomen überhaupt und seine Unfähigkeit, eine Nitroverbindung zu bilden, die des Imids insbesondere. In Uebereinstimmung damit wird durch die Natur des Dihydrocollidins und des Collidins als tertiärer Basen bewiesen, daß der Stickstoff des Aethers mit allen drei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist. Aus alledem geht hervor, daß das Aldehydammoniak bei dem Condensationsvorgange sein Hydroxyl und die beiden Wasserstoffatome des Amids verliert. Sucht man sich, auf Grund dieser Thatsachen, im Sinne der modernen Anschauungen über

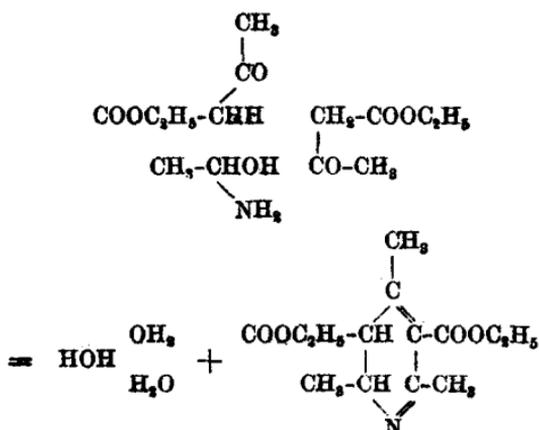
---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **14**, 343.

die Bindungsverhältnisse der Atome, eine Vorstellung über die Entstehung des Hydrocollidindicarbonsäureäthers zu bilden, so wird man mit einiger Wahrscheinlichkeit zu der folgenden Strukturformel für denselben geführt :



in so fern als die Condensation zwischen Acetessigäther und Aldehydammoniak sich ungezwungen folgendermassen vollziehen kann :



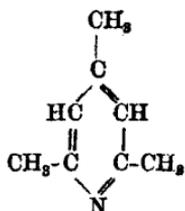
Ich bemerke hierbei ausdrücklich, dafs ich dieser Formel und der ihr zu Grunde liegenden Gleichung, als nicht genügend experimentell begründet, einen besonderen Werth nicht beimesse, insbesondere, dafs ich durch sie keinerlei Vorstellungen über die Lagerung der Atome zum Ausdruck bringen will.

Auch ist es bemerkenswerth, dafs die Darstellung eines äthylirten Hydrocollidindicarbonsäureäthers von der Formel  $\text{C}_5\text{N} \begin{pmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{pmatrix}_2$  nicht gelingt, obgleich die Bildung eines solchen, im Hinblick auf den oben formulirten Condensations-

process, aus je einem Molecul Aldehydammoniak, Acetessigäther und Aethylacetessigäther darum als möglich erscheint, weil nach demselben das Hydroxyl des Aldehydammoniaks das eine zur Wasserbildung nöthige Wasserstoffatom eben so gut dem im Aethylacetessigäther enthaltenen äthylirten Methylen  $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ , wie dem Methylen selbst, entnehmen könnte. Indessen kann die Thatsache, daß unter diesen Bedingungen nur Hydrocollidindicarbonsäureäther gebildet wird und der Aethylacetessigäther ganz unverändert bleibt, einfach in der geringeren Reactionsfähigkeit des letzteren gegenüber dem Acetessigäther ihren Grund haben, um so mehr, als die Resultatlosigkeit der Versuche, durch Anwendung von Chloral- resp. Valeralammoniak statt des Aldehydammoniaks, Verbindungen von den Formeln  $\text{C}_5\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_3$  und  $\text{C}_5\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , zu erhalten, jedenfalls nur in diesem Sinne gedeutet werden kann.

Indessen verdient die für den Hydrocollidindicarbonsäureäther oben aufgestellte Formel doch einige Beachtung, weil sie zwei Thatsachen, wenn auch nicht logisch erklärt, so doch symbolisch zum Ausdrucke bringt :

1) Die Isomerie des aus Hydrocollidindicarbonsäureäther dargestellten Collidins mit der aus Aldehydammoniak entstehenden Base. Ersteres wird nämlich alsdann entsprechend der Formel :

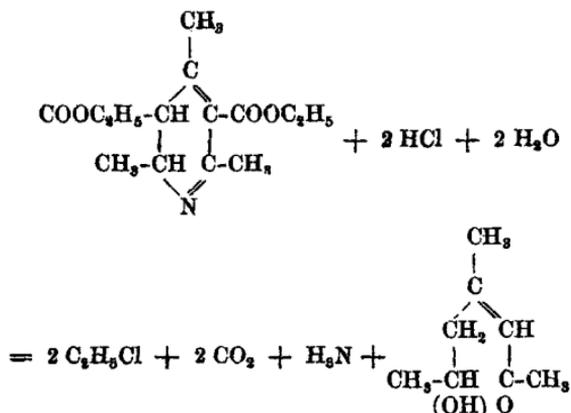


zu einem „symmetrischen“ Trimethylpyridin, und zeigt als solches eine derartige Anordnung der acht Kohlenstoffatome,

dafs man sie sich auf keine Weise in vier Gruppen zu je 2 Atomen zerlegt denken kann. Da aber das Collidin aus Aethyl-Aldehydammoniak jedenfalls durch Zusammenlagerung von 4 Moleculen einer je 2 Atome Kohlenstoff enthaltenden Verbindung entsteht, so mufs dem entsprechend die Formel desselben wenigstens die Möglichkeit einer eben solchen Zerlegung erkennen lassen; es folgt hiernach in Uebereinstimmung mit der gefundenen Thatsache, dafs diese beiden bis jetzt bekannten Collidine auch gemäfs ihrer Entstehung nicht identisch sein können.

2) Die Bildung eines Ketons von der Formel  $C_8H_{12}O$  aus Hydrocollidindicarbonsäureäther.

Da ersteres höchst wahrscheinlich ein secundäres Product ist und durch Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten Oxyketon  $C_8H_{14}O_2$  hervorgeht, worauf oben bereits hingewiesen wurde, so entspricht die Entstehung eines solchen in gewissem Grade der wichtigen Umwandlung der Cyanverbindungen in organische Säuren, insofern als beide Reactionen auf der Ersetzung des Stickstoffs durch Sauerstoff und Hydroxyl beruhen. Und wie man auf Grund des letzteren Processes in den Nitrilen die Bindung aller drei Affinitäten des Stickstoffs an ein einziges Kohlenstoffatom annimmt, so spricht die erstere Reaction dafür, dafs in den Pyridinderivaten der Stickstoff mit zwei Kohlenstoffatomen in Verbindung steht und an dasjenige doppelt gebunden ist, welches bei der Ketonbildung in Carbonyl übergeht. Auch dies bringt obige Formel zum Ausdruck; nach ihr gestaltet sich die primäre Bildung des Oxyketons folgendermassen :



und das secundär aus diesem entstandene Keton würde dem entsprechend die Formel :



besitzen und als ein Methyl-Isohexinylketon anzusehen sein.

Um einen tieferen Einblick in den Verlauf der zur Bildung von Hydrocollidindicarbonsäureäther führenden Reaction zwischen 2 Mol. Acetessigäther und 1 Mol. Aldehydammoniak zu erlangen, sind Versuche angestellt worden, den Acetessigäther allein zu condensiren. Eine solche Condensation konnte einerseits zwischen 2 Mol. desselben eintreten und so zur Gewinnung des intermediären Productes führen, welches alsdann durch Einwirkung von Aldehydammoniak in den Hydroäther übergehen könnte, andererseits aber auch, analog der Bildung des Mesitylens aus Aceton, zwischen 3 Moleculen sich vollziehen und die Entstehung von Mesitylencarbonsäureäther veranlassen.

Diese Untersuchungen haben zwar die für eine ausführliche Publication erforderliche Abgeschlossenheit noch nicht erreicht; indessen ist bis jetzt wenigstens so viel constatirt worden, dafs das aus Acetessigäther, zwar nicht durch Einwirkung von Zinkchlorid, wohl aber von concentrirter Schwefelsäure gebildete Condensationsproduct den aromatischen Verbindungen nicht zugehört und dafs es auch nicht durch Alde-

hydrammoniak in Hydrocollidindicarbonsäureäther übergeht. Sobald die Constitution dieses anscheinend ebenfalls sehr merkwürdigen Körpers ermittelt sein wird, hoffe ich die hierbei erlangten Resultate in der oben angedeuteten Richtung verwerthen zu können.

b) *Ueber die chemische Natur des Hydrocollidindicarbonsäureäthers und seiner Derivate.*

Am Schlusse der Abhandlung sei es gestattet, zunächst zur besseren Uebersicht des in ihr gegebenen Materials die Beziehungen der Derivate des Hydrocollidindicarbonsäureäthers zu demselben durch eine genetische Reihe wiederzugeben (siehe die folgende Seite), welche einer Erläuterung wohl nicht bedarf.

Sämmtliche hierher gehörige Körper zerfallen, wie dies in dieser Reihe bereits angedeutet ist, in zwei große Abtheilungen. Die erste, als deren Repräsentant der Hydrocollidindicarbonsäureäther selbst anzusehen ist, enthält den gemeinsamen Bestandtheil  $(C_5NH_2)^v$ , welcher in den Halogenderivaten durch  $(C_5NCl_2)^v$ , resp.  $(C_5NBr_2)^v$  ersetzt wird. Die zweite, welche von den ächten Pyridinverbindungen bestehend aus Polycarbonsäuren und den von ihnen abzuleitenden Basen, gebildet wird, besitzt den für diese Körper schon längst als charakteristisch erkannten Atomcomplex  $(C_5N)^v$ . Beide Gruppen stehen, trotz ihres genetischen Zusammenhanges, in einem Gegensatze, wie er schärfer kaum gedacht werden kann, und der um so merkwürdiger und interessanter ist, als die große Differenz ihres chemischen Verhaltens allein durch eine Differenz zweier Atome Wasserstoff in ihrer chemischen Zusammensetzung bedingt wird. Diejenigen Körper vom Typus des Hydrocollidindicarbonsäureäthers, welche als Säureäther anzusprechen sind, können gleichwohl nicht in Säuren umgewandelt werden; sie widerstehen der Einwirkung der Alkalien



ziemlich energisch, werden aber, wenn einmal angegriffen, völlig zerstört. Noch leichter erfahren sie eine Zersetzung durch Säuren; und wenn sich hierbei Spaltungsproducte isoliren lassen, so zeigen dieselben stets, dafs mit dem Verlust des Aethyls zugleich die Abspaltung von Kohlendioxyd verbunden ist. Kurz, diese Hydroverbindungen zeigen, bei einer aufserordentlichen Labilität ihrer Molecule, ein ganz abnormes chemisches Verhalten. Ganz im Gegentheile sind die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbindungen normale Pyridinderivate in jeder Beziehung, mit der denselben eigenthümlichen Stabilität des Atomcomplexes  $(C_5N)^v$  und mit normalem Verhalten der mit letzterem verbundenen Radicale. Insbesondere die entsprechenden Säureäther lassen sich leicht und glatt in Säuren überführen, welche im Gegensatz zu der vielleicht nicht einmal existenzfähigen Dihydrocollidindicarbonsäure sehr beständig sind und erst bei hohen Temperaturen Kohlendioxyd abspalten.

Mit dem Hydrocollidindicarbonsäureäther kann bezüglich seines merkwürdigen chemischen Verhaltens nur ein einziger Körper verglichen werden: es ist dies das Product der Einwirkung von Alkalimetallen auf den Bernsteinsäureäther, der Succinylobernsteinsäureäther. Die zwischen beiden Verbindungen bestehende Analogie ist aber um so bemerkenswerther, als dieser Aether, in ähnlicher Weise wie der Hydrocollidindicarbonsäureäther Fettkörper und Pyridinderivate verbindet, zwischen Fettkörpern und Benzolderivaten steht. Es seien daher, unter Hinweis auf die ausgezeichnete Arbeit von Herrmann über den Succinylobernsteinsäureäther \*), einige Parallelen zwischen beiden gezogen.

„Der Succinylobernsteinsäureäther kann betrachtet werden als Aethyläther einer Bernsteinsäure, in welcher zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Radical der Bernsteinsäure

\*) Ann. Chem. **211**, 306 ff.

selbst vertreten sind.“ Gleich dem Hydrocollidindicarbonsäureäther ist er sehr unbeständig und wird er leicht vollkommen zerstört; genau wie dieser kann er in eine, zwei Atome Wasserstoff weniger enthaltende Verbindung übergeführt werden, welche als Chinonhydrodicarbonsäureäther bezeichnet wird und gleich dem Collidindicarbonsäureäther sehr stabil ist und mit derselben Leichtigkeit zu der freien Säure verseift werden kann. Zwar erfährt auch der Succinylobernsteinäther durch andauernde Einwirkung von Alkalihydraten bei gewöhnlicher Temperatur einen Verseifungsproceß; derselbe ist jedoch sehr verwickelt und liefert Zersetzungsproducte, welche denen, die aus Hydrocollidindicarbonsäureäther durch Einwirkung von Salzsäure bei erhöhter Temperatur hervorgehen, besonders hinsichtlich ihrer Unbeständigkeit vollkommen analog sind.

So entstehen aus Succinylobernsteinäther,  $C_6H_6O_2 \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ , zunächst durch Ablösung eines oder beider Aethyle Derivate saurer Natur, welche entsprechend den Formeln  $C_6H_6O_2 \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOH \end{matrix}$  und  $C_6H_6O_2 \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$  den Succinylobernsteinsäuremonoäthyläther und die freie Succinylobernsteinsäure selbst darstellen. Dieselben spalten aber schon unter  $100^\circ$  Kohlendioxyd ab; man erhält so den Succinylopropionsäureäther  $C_6H_6O_2 \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ H \end{matrix}$  und das Chinontetrahydrür  $C_6H_6O_2 \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ . Da der Hydrocollidindicarbonsäureäther von Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird und da die Salzsäure auch erst gegen  $100^\circ$  auf ihn einwirkt, so können Verbindungen, welche freie Carboxyle enthalten, nicht entstehen, weil die Temperatur ihrer Bildung die Temperaturgrenze ihrer Beständigkeit überschreitet; der primär gebildete saure Aether  $C_8H_{11}N \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOH \end{matrix}$  und die Dihydrocollidindicarbonsäure  $C_8H_{11}N \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$  zerfallen im Augen-

blicke ihrer Entstehung und man erhält statt derselben durch gleichzeitige Abspaltung von Kohlendioxyd den Dihydrocollidinmonocarbonsäureäther  $C_8H_{11}N \begin{smallmatrix} COOC_2H_5 \\ H \end{smallmatrix}$  und das Collidin-dihydrür  $C_8H_{11}N \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$ . Und wie sich das letztere gröfsten-theils zu Dicollidintetrahydrür polymerisirt, so erhält man auch aus Succinylobernsteinäther nur unter besonderen Bedingungen und in geringer Menge das Chinontetrahydrür, gewöhnlich aber vorwiegend zwei Polymere desselben.

Bei dieser zwischen Hydrocollidindicarbonsäureäther und Succinylobernsteinsäureäther bestehenden Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens, welche sich leicht noch weiter verfolgen liefse, gewinnt auch die beiden Körpern in gleichem Mafse zukommende physikalische Eigenschaft einer ausgezeichneten hellblauen Fluorescenz eine gewisse Bedeutung, um so mehr, als eine solche bisher weder bei den ächten Pyridinderivaten, noch bei den einfachen Abkömmlingen des Benzols beobachtet worden ist.

Es mufs späteren Untersuchungen als Aufgabe vorbehalten bleiben, durch experimentelle Verfolgung dieser merkwürdigen Analogien den zweifellos vorhandenen inneren Zusammenhang zwischen Benzol- und Pyridinderivaten aufzufinden. Vielleicht werden wir auch auf diesem Wege einen tieferen Einblick in die wahre Constitution dieser beiden grofsen Gruppen erhalten, als ihn die gegenwärtig herrschenden theoretischen Ansichten zu geben vermögen.

---