

376. A. Wischnegradsky: Ueber Aldehydcollidin.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem Laborat. der kaiserl. Akad. der Wissenschaften zu St. Petersburg.]
(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Studium der Constitution der natürlichen Alkaloide, welches in der letzten Zeit, Dank den Arbeiten vieler Forscher, bedeutende Fortschritte gemacht hat, weist darauf hin, dass viele, vielleicht aber auch alle Glieder dieser Reihe chemischer Verbindungen, mehr oder weniger zusammengesetzte Derivate zweier besondern (Pyridin und Chinolin) Atomgruppen bilden. In dieser Hinsicht bietet die Untersuchung der Constitution der Basen dieser Gruppen, hauptsächlich aber derer, welche den einfachsten chemischen Verbindungen ihre Entstehung verdanken, manches Interessante. In der Pyridinreihe giebt es wohl nur wenige Basen, welche auf diese Weise entstehen und unter diesen stehen diejenigen obenan, welche durch Condensation der Aldehydammoniake gebildet werden, so z. B. das Pikolin aus Acroleinammoniak, das Collidin aus dem Acetaldehydammoniak u.s.w.

Ogleich schon neun Jahre verstrichen sind, seit Baeyer und Ador diese Basen mittelst der oben erwähnten Reaction gewonnen haben, so bleibt doch die nähere Constitution derselben bis auf die Jetztzeit im Dunkeln. Aus diesem Grunde habe ich es mir zur Aufgabe gestellt, diese Basen näher zu erforschen.

Für's Erste beschränke ich mich auf die Mittheilung der gewonnenen Resultate, und zwar nur in Bezug auf Collidin. Seine Erforschung ist zwar noch nicht abgeschlossen, ich fühle mich aber gedrungen darüber zu berichten, da das bisher Erhaltene auf die Constitution schon einiges Licht wirft.

Setzt man voraus, dass Collidin ($C_8H_{11}N$) den Pyridinkern (C_5H_5N) enthält, so dürfte dasselbe entweder als propylirtes, oder als methyläthylirtes, oder als trimethylirtes Pyridin zu betrachten sein. Der Oxydationsversuch müsste in diesem Falle als entscheidend gelten, da hierbei die Bildung entweder von Mono- oder Di- oder Tricarboxylderivaten des Pyridins zu erwarten ist.

Baeyer und Ador¹⁾ haben das Collidin der Oxydation durch verschiedene Oxydationsmittel unterworfen und hierbei nur Kohlensäure und nicht näher untersuchte Fettsäuren erhalten. Dass in den Oxydationsprodukten keine vom Pyridin derivirenden Säuren vorkommen sollten, schien mir sehr unwahrscheinlich, weswegen ich mich dafür entschied, die Oxydationsversuche von Baeyer und Ador zu widerholen. Hierbei erhielt ich eine grosse Quantität einer stickstoffhaltigen Säure, deren näheres Studium es ermöglichte, auf die Constitution des Collidins zu schliessen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 300.

Das Collidin, welches ich bei meinen Versuchen benutzte, wurde aus Aldehydammoniak unter Beobachtung der Bedingungen, welche von Baeyer und Ador genau beschrieben worden sind,¹⁾ dargestellt.

Zur Oxydation wurde diejenige Portion genommen, welche bei 175—177° siedete. Auf je 20 g Collidin wurden 110 g Chromsäureanhydrid in 35procentiger Lösung und ein solches Quantum Schwefelsäure, um das ganze Chromoxyd zu neutralisiren, genommen. Die Oxydation geht nur beim Kochen und auch da sehr langsam von Statten. Nach der Reaction wurde die Mischung mit einem Ueberschuss von Aetzkali versetzt und mit Wasserdämpfen abdestillirt. Das Destillat enthielt kein Collidin mehr, hatte aber einen besonderen und unangenehmen Geruch von einer flüchtigen Base, deren Bildung schon von Baeyer und Ador bemerkt worden war. Die Menge der Base war eine so geringe, dass es nicht möglich war, sie näher zu untersuchen. Der Destillationsrest wurde vom Chromoxyd abfiltrirt, neutralisirt und bis zur Trockne abgedampft, der trockne Rückstand mit 65 procentigem Spiritus extrahirt und darauf der Alkohol abgedampft, wobei eine bedeutende Ausscheidung des Salzes einer organischen Säure bemerkt wurde. Zur Abscheidung der letzteren wurde die Lösung des Salzes durch Silbernitrat gefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die ausgeschiedene Säure wurde mit etwas Salpetersäure (um sie zu entfärben) gekocht und mehrmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die Säure stellt in reinem Zustande weisse, sehr feine, schwer in kaltem, aber leicht in heissem Wasser lösliche Prismen dar, ist leicht sublimirbar, wobei sie zum Theil verkohlt und giebt eine röthlich gelbe Färbung mit Eisenvitriol.

Das Silbersalz dieser Säure ist ein weisser, amorpher Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist. Das Kalksalz krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln, welche sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind.

Vielfache Analysen der Säure und ihrer Salze haben gezeigt, dass ihr die Formel $C_8H_7NO_4$ zukommt. Diese Zusammensetzung liess die Vermuthung aufkommen, dass sie nichts Anderes als Methyldicarbopyridinsäure, und dass von ihr durch Kohlensäureabspaltung ein Uebergang zum Picolin (Methylpyridin) zu bewerkstelligen sei. Zu diesem Zweck wurde das Kalksalz der Säure der trockenen Destillation unterworfen. Dabei wurde ein alkalisches Destillat erhalten, aus welchem durch Potasche eine ölige, leicht in Wasser lösliche Base ausgeschieden wurde, welche nichts Anderes als Picolin (C_8H_7N) darstellt, was aus dem Siedepunkt und dem Platingehalt des gut krystallisirten Chloroplatinats hervorgeht. Zugleich mit Picolin wurde

¹⁾ Ibid. 297.

eine höchst geringe Menge von Pyridin beobachtet, dessen Entstehung aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine weitere Veränderung des Picolins bedingt wird.

Auf Grundlage dieser Untersuchungen ist die Säure als Methyl-dicarboxypyridinsäure und das Collidin selbst als trimethylirtes Pyridin $[C_5H_2N(CH_3)_3]$ anzusehen.

Der noch so dunkle Process der Bildung des trimethylirten, dem Benzol analog constituirten Pyridinkerns durch Condensation des Acetaldehydammoniaks, welcher theilweise an die Entstehung des Mesitylens aus Aceton erinnert, bedarf noch eines eingehenden Studiums, womit ich auch im Augenblicke beschäftigt bin. Zugleich lässt es sich wohl denken, dass auch einige andere condensirte Aldehydammoniake, wie z. B. das Coniin Schiff's, das Valeritrin Lubavin's und einige andere einen ganz analogen Condensationsprocess durchmachen und ebenfalls einen Pyridinkern enthalten.

In dieser Hinsicht bieten die Untersuchungen der Constitution der oben erwähnten Verbindungen, mit denen ich mich eben beschäftige, ein bedeutendes Interesse.

St. Petersburg, Juni 1879.

Laboratorium v. Professor Butlerow.

377. M. Fileti u. A. Piccini: Zersetzung des salzsauren Aethylamins durch Einwirkung der Hitze.

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer letzten Mittheilung haben wir gezeigt, dass durch einfache Einwirkung der Hitze auf das Chlorhydrat des Phenyläthylamins sich Chlorammonium, Diphenyläthylaminchlorhydrat und Styrol bilden. Wir haben nun auch das salzsaure Aethylamin derselben Einwirkung unterzogen um zu erfahren, ob dasselbe ein ähnliches Verhalten zeigte. (Nach Würtz beginnt es bei 315° zu siedend, wobei es sich in eine bei 260° noch nicht vollständig geschmolzene, amorphe Substanz umwandelt.)

Erhitzt man chlorwasserstoffsäures Aethylamin, so beginnt bei 270° eine Gasentwicklung, welche bei einer nur wenig unter dem Schmelzpunkte des Bleies liegenden Temperatur sehr regelmässig wird; im Kölbchen hinterbleibt dann Chlorammonium, salzsaures Diäthylamin und ein Rest von unzersetzt gebliebener Substanz. Die sich entwickelnden Gase bestehen 1. aus einem Gemische von Ammoniak, Mono- und Diäthylamin, welche wir in neutraler Lösung durch Kaliumnitrit von einander getrennt haben; 2. aus Aethylchlorür, das mittelst Umwandlung in Mercaptan und dann in das Quecksilbermercaptid er-