

Verbindung zu verwandeln. Dieselbe entspricht der gleichen Formel, wie das Ausgangsmaterial:

Ber. für C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₅	Gefunden
C 59.3	58.9 — pCt.
H 5.2	5.3 — ,
N 14.5	— 14.7 ,

unterscheidet sich aber von diesem, schärfer noch als ihre gegen 192° eintretende vollständige Zersetzung, durch ihre Unfähigkeit, salzartige Verbindungen zu bilden. Leider konnten auch aus diesem Körper durch Verseifung u. s. w. keine wohlcharakterisierten Producte gewonnen werden, und die Constitution dieser 4 Atome Stickstoff enthaltenden Körper bleibt vorläufig unaufgeklärt.

Das von einander so abweichende Verhalten der 3 Nitrobenzaldehyde gegenüber Acetessigäther und Ammoniak veranlasste, dieselben auch in anderer Hinsicht zu vergleichen, z. B. in ihrer Reaction auf Phenylhydrazin. Indessen entstehen hier in allen Fällen die normalen Hydrazide. Gleiche Moleküle der Nitroaldehyde und des Phenylhydrazins treten unter starker Erwärmung zu den schön krystallisierten Condensationsproducten C₆H₄(NO₂)CH = N₂HC₆H₅ zusammen. Die Verbindung des am heftigsten reagirenden Orthoderivates krystallisiert in rubinrothen, kleinen, bei 152° schmelzenden Prismen, das Paraderivat bildet dunkel granatrothe Krystalle mit blauem Flächenschimmer, vom Schmp. 155°, während die Metaverbindung scharlachrot ist und schon bei 120° schmilzt. Für diese Condensationsproducte berechnet sich nach der Formel C₁₃H₁₁N₃O₂ ein Stickstoffgehalt von 17.5 pCt.; gefunden wurde bei Analyse der Ortho- und der Paraverbindung je 17.6 pCt.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

282. George Pfeiffer: Ueber Halogenderivate von Pyridinbasen aus Pyridinecarbonsäuren.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Körper der Pyridinreihe zeichnen sich bekanntlich im Gegen- satze zu den Benzolderivaten durch ihre grosse Indifferenz gegenüber den substituiren wirkenden Agenzien, Schwefelsäure, Salpetersäure und den Halogenen aus. Erstere wirkt erst bei sehr hoher Temperatur sulfurirend; Nitropyridine sind zur Zeit noch nicht bekannt, ebenso- wenig Jodpyridine; Chlor- und Bromderivate nur in beschränkter

Zahl, und herrschen bei letzteren über die relative Stellung des Halogens zum Stickstoff immer noch einige Zweifel.

Aus Pyridin und Brom entsteht nach A. W. Hofmann neben wenig Monobrompyridin ein Dibromderivat¹⁾; ersteres ist nach den Untersuchungen von Weidel und Blau²⁾ die β -Verbindung. Für das Dibrompyridin wird durch die Letztergenannten die Auffassung als $\beta\beta'$ -Verbindung zwar höchst wahrscheinlich gemacht, indess noch nicht bewiesen, was unter anderem in dieser Abhandlung geschehen soll. Endlich ist noch ein isomeres sogenanntes β -Dibrompyridin von O. Fischer und Riemerschmid³⁾ vom Schmelzpunkt 164—165°, jedoch ebenfalls von unbekannter Stellung des einen Bromatoms, beschrieben worden.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Hantzsch habe ich einige der nach seiner Synthese erhaltenen Pyridinderivate in ähnlicher Richtung untersucht; zuerst das symmetrische Collidin, in der Hoffnung durch Bromirung nach A. W. Hofmann's Vorgang zu einem $\beta\beta'$ -Dibromcollidin zu gelangen.

Fügt man zu der Base in Schwefelkohlenstofflösung in der Kälte Brom, so erhält man einen orangefarbenen, krystallinischen Körper. Derselbe ist, da er zu seiner Entstehung gerade ein Molekül Brom auf ein Molekül Collidin erfordert, jedenfalls

Collidindibromid, C₈H₁₁N . Br₂

Gefunden	Ber. für C ₈ H ₁₁ N . Br ₂
Br 56.13	56.94 pCt.

aber von ähnlicher Unbeständigkeit wie das von A. W. Hofmann⁴⁾ zuerst beschriebene Pyridindibromid und die meisten ähnlichen Additionsprodukte, welche sich übrigens nach meiner Beobachtung aus fast allen Pyridincarbonsäuren mit Leichtigkeit gewinnen lassen.

Dieses Collidindibromid wandelt sich indessen weder beim Erhitzen für sich noch als Chlorhydrat nur einigermassen glatt in Substitutionsprodukte um; neben kohligen Nebenproducten wurde stets die Hauptmasse des Collidins, mit Spuren einer bromhaltigen Base verunreinigt, zurückerhalten.

Ueberraschend ist jedoch das Resultat bei der

¹⁾ Diese Berichte XII, 988.

²⁾ Monatsh. für Chem. VI, 651 und ff. — Siehe auch O. Fischer, diese Berichte XV, 62.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1183.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 988.

Einwirkung von Brom auf Collidindicarbonsäure.

So wenig das Brom in saurer oder in alkalischer Lösung eine Reaction bewirkt, so leicht tritt diese in neutraler Lösung ein. Das durch Verseifen des Collidindicarbonsäureesters erhaltene Kalisalz der Säure¹⁾ wird in der doppelten bis dreifachen Menge Wasser gelöst und mit der doppelten Gewichtsmenge Brom versetzt.

Alsbald beginnt, besonders beim Umschütteln, eine lebhafte Kohlensäureentwickelung, während sich eine rothe, krystallinische Masse absetzt, welche zum Theil das Dibromid der unveränderten Dicarbonsäure, zum Theil das der gebildeten bromirten Base enthält. Die den Process begleitende Wärmeentwickelung wird so bedeutend, dass man, um Verlusten des flüchtigen Reactionsproductes vorzubeugen, am Rückflusskühler arbeitet. Zum Schluss wird noch einige Minuten zum Sieden erhitzt und dann durch Natronhydrat das überschüssige Brom entfernt. Das hinterbleibende schwere Oel erstarrt schon bei geringer Abkühlung zu einem weissen Krystalkuchen, den man von der alkalischen Mutterlauge trennt und nochmals unter Wasser umschmilzt. Wird derselbe sodann in siedendem Alkohol gelöst, so erhält man beim Erkalten sofort reines



in Form schneeweisser, perlmutterglänzender Krystallbänder, welche direct zur Analyse verwendet wurden.

	Gefunden	Ber. C ₈ H ₉ Br ₂ N
Br	57.26	57.35 pCt.

Nach der Bildungsgleichung, welche die Entstehung des Bromadditionsproductes in Rechnung zieht,



sind also die Carboxyle ganz glatt durch zwei Bromatome verdrängt worden, ein Vorgang, der sein Analogon nur in der erst kürzlich veröffentlichten Darstellung von vierfachsubstituirten Halogenpyrrolen durch directe Halogenisirung von Pyrrolcarbonsäuren²⁾ findet.

Eine ähnliche Reaction besteht in der Ersetzung von Sulfogruppen durch Brom, wie sie W. Kelbe³⁾ für die *m*-Isocymolsulfosäure

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 26.

²⁾ Diese Berichte XX, R. 123.

³⁾ Diese Berichte XVI, 617.

ausgeführt hat, und wie sie in der Pyridinreihe der Bereitung von β -Dibrompyridin¹⁾ dient.

Dass sich die Bromatome wirklich in der $\beta\beta'$ -Stellung des Kernes befinden, wird durch die Darstellung einer Dibromtricarbonsäure so-gleich bewiesen werden.

Dibromcollidin ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und wird daraus in oft mehrere cm langen Bändern erhalten. Sehr leicht ist es löslich in Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. Es schmilzt bei 81° und siedet unter 726 mm Druck bei 262—263° fast ohne Zersetzung; verdampft langsam, indess viel weniger als Dibrompyridin, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und erheilt denselben einen eigenthümlich aromatischen Geruch. Der reine Körper ist fast geruchlos und röhrt der dem unreinen Producte stets anhaftende intensive, aber nicht unangenehme Geruch von Spuren von Nebenproducten her. — Die Ausbeute an reinem Dibromcollidin beträgt im besten Falle 50 pCt. von der theoretischen, was daran liegt, dass stets ein Theil der Carbonsäure der Bromirung entgeht. Dieser lässt sich einigermassen wiedergewinnen, wenn man die alkalische Mutterlauge mit verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze zum grössten Theil absättigt, das beim Erkalten ausfallende Glaubersalz abfiltrirt und nun in der Kälte durch überschüssige Säure die Collidindicarbonsäure als Bromid ausfällt. —

Dibromcollidin ist eine schwache Base; es löst sich allerdings schon in verdünnten Säuren, verflüchtigt sich aber beim Kochen langsam selbst aus stark salzsaurer Lösung. Lässt man eine heisse, concentrirte salzaure Lösung der Base erkalten, so krystallisiert Chlorwasserstoffsaures Dibromcollidin $C_8H_9Br_2N \cdot HCl$, in kleinen, dicken Polyedern von starkem Glanze aus; diese sind, obwohl leicht löslich in Wasser, nicht zerfliesslich und wurden luft-trocken analysirt. Die Verbindung ist wasserfrei.

Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}Br_2N \cdot Cl$
Cl 11.3	11.8 pCt.

Schon bei 100° nimmt dieses Chlorhydrat langsam und andauernd an Gewicht ab, indem es sich in die beiden flüchtigen Componenten dissociirt. Beim raschen Erhitzen sublimirt es theilweise, und schmilzt dann unter Aufschäumen bei 202—204°. Mit Brom entsteht in salzsaurer Lösung ein gelbrother Niederschlag, das Chlorhydrat des Dibromadditionsproductes. Versetzt man eine mässig concentrirte, heisse Lösung mit Platinchlorid, so wird beim Erkalten das

¹⁾ Fischer und Riemerschmied, Diese Berichte XVI, 1184.
Königs und Geigy, Diese Berichte XVII, 593.

Platindoppelsalz, $(C_8H_9Br_2N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$

in schönen orangeförmigen Nadeln erhalten, die von heißem Wasser langsam, aber reichlich aufgenommen werden. Das Krystallwasser geht nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 120° vollständig fort; das wasserfreie Salz ist selbst bei 290° noch nicht geschmolzen.

Gefunden	Berechnet für $(C_8H_9Br_2N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$
H ₂ O 3.72	3.57 pCt.
Pt 19.51	19.58 >

Dibromcollidindichromat, $(C_8H_9Br_2N)_2H_2Cr_2O_7$, in schönen Nadeln aus salzsaurer Lösung durch Chromsäure- oder Kaliumbichromatlösung niederfallend, gleicht dem entsprechenden Salze des Collidins. Es schmilzt bei 146° , färbt sich am Licht dunkel und wird durch kochendes Wasser zersetzt.

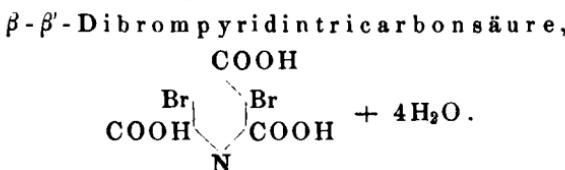
Gefunden	Berechnet für $(C_8H_9Br_2N)_3H_2Cr_2O_7$
Cr 13.32	13.51 pCt.

Das Pikrat scheidet sich aus heißer alkoholischer Lösung der Base auf Zusatz von Pikrinsäure in dunkelgelben, flachen Prismen vom Schmelzpunkt 159—160° ab. Es ist in heißem Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich.

Das Aurochlorat bildet in Wasser schwerlösliche, gelbe Nadelchen.

Die Oxydation des Dibromcollidins verfolgte einen doppelten Zweck; einmal durch Gewinnung einer Dibrompyridintricarbonsäure, den Eintritt der Bromatome in den Kern zu beweisen, sodann aus dieser das β - β' -Dibrompyridin zu gewinnen und das bei so vielen Reactionen erhaltene Hofmann'sche Dibrompyridin mit diesem zu vergleichen.

Die Base oxydirt sich mit etwas mehr als der 6 Molekülen entsprechenden Menge Permanganat in 5—10 procentiger Lösung am Rückflusskühler im Wasserbad erwärmt zwar langsam, sodass erst nach 5 Tagen die Flüssigkeit ziemlich entfärbt ist, dafür aber auch viel glatter und vollständiger als das Collidin selbst zur



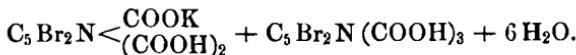
Zur Gewinnung derselben dampft man das mit Salzsäure ange-säuerte Filtrat vom Braunstein stark ein, wobei sich bei genügender Concentration in der erkaltenden Lösung reichliche Mengen eines später zu beschreibenden sauren Kalisalzes abscheiden.

Aus diesem vermögen Mineralsäuren die Säure nicht frei zu machen; man fällt am besten das umkristallisierte saure Salz in wässriger Lösung durch Silbernitrat und zersetzt das abgeschiedene krystallinische, saure Silbersalz mit Schwefelwasserstoff. Aus dem erkaltenden concentrirten Filtrat vom Schwefelsilber erhält man sofort kalifreie platte Nadeln von starkem Glanze. Beim raschen Erwärmen decrepitiren dieselben, beim langsamen Erhitzen auf 105° werden sie wasserfrei; der Verlust von 15.75 pCt. ergibt die Anwesenheit von 4 Mol. Wasser. Berechnet 16.3 pCt. Eine Brombestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_5Br_2N(COOH)_3 + 4H_2O$
Br	36.39	36.28 pCt.

Die Säure ist leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Aether und schmeckt adstringirend bitter. Wasserfrei schmilzt sie unter Zersetzung bei 204—206°.

Das bereits oben erwähnte, aus salzsaurer Lösung krystallisirend saure Kalisalz entspricht der Formel



Es bildet büschelig-vereinigte, spröde, glänzende, farblose Nadeln, die schon an der Luft unter Mattwerden bald verwittern und nur in heißem Wasser leicht löslich sind. Das Wasser entweicht rasch bei 110°.

	Gefunden	Berechnet für $C_5Br_2N<\frac{COOK}{(COOH)_2} + C_5Br_2N(COOH)_3 + 6H_2O$
H_2O	12.56	12.21 pCt.
K	4.59	4.41 »

Das Kupfersalz, $C_5Br_2N(COOcu)_3 + \frac{1}{2}H_2O$, wird aus der Lösung des sauren Kalisalzes durch Kupferacetat bei gelindem Erwärmen als hellblaues, mikrokristallinisches Pulver erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $C_5Br_2N(COOcu)_3 + \frac{1}{2}H_2O$
H_2O	2.00	1.92 pCt.
Cu	32.68	32.98 »

Das Silbersalz, $C_5Br_2N(COOAg)_3 + H_2O$, aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure durch Silbernitrat gefällt, scheidet sich zuerst amorph und voluminös ab, wird aber nach wenigen Secunden unter plötzlicher Volumverminderung in ein krystallinisches Pulver verwandelt.

	Gefunden	Berechnet für $C_5Br_2N(COOAg)_3 + H_2O$
H_2O	2.82	2.54 pCt.
Ag	45.57	45.76 »

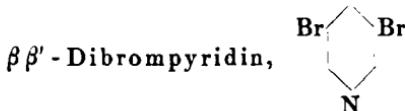
Beim Erhitzen wird es rapid unter Bildung einer ausserordentlich voluminösen Russmasse zersetzt.

Gleichfalls unlöslich sind die weissen, amorphen Blei- und Quecksilbersalze, schwer löslich das in Nadeln krystallisirende Calciumsalz, löslich das Eiseenoxydsalz. Ferrosulfat erzeugt die nach Skraup für alle α -Carbonsäuren des Pyridins charakteristische, in diesem Falle carminrothe, Färbung.

Durch Erhitzen der Dibrompyridintricarbonsäure hätte man erwarten können, analog wie bei der bromfreien symmetrischen Säure, durch Abspaltung zunächst der beiden α -Carboxyle zur Dibromisonicotinsäure zu gelangen; indessen blieben die darauf hinzielenden Versuche erfolglos. Beim Kochen mit Eisessig bleibt die Säure intact, erhitzt man sie für sich, so bildet sich schon bei 165° unter andauernder Gewichtsabnahme ein Sublimat zolllanger, weisser Nadeln; dieselben sind jedoch nicht die erwartete Dibromisonicotinsäure, sondern Dibrompyridin. Ebensowenig ergab eine Probe, welche so lange erhitzt war, bis der Gewichtsverlust dem Austritt der beiden α -Carboxyle entsprach, die erwartete Säure. Der Rückstand bestand vielmehr aus einem Gemisch von Dibrompyridin und unveränderter Tricarbonsäure.

Die Dibromisonicotinsäure zerfällt also jedenfalls in Folge der Nachbarschaft der beiden Bromatome so leicht unter Abspaltung des sonst so energisch festgehaltenen γ -Carboxyls, dass sie auf diesem Wege überhaupt nicht zu erhalten ist.

Das an ihrer Stelle erhaltene



welches man auch durch Destillation des sauren Kalisalzes mit Kalk auf die übliche Weise in Form von Nadeln oder rasch erstarrenden Oeltropfen erhält, bildet durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, lange flache, perlmutterglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt $110-111^{\circ}$ und erweist sich hierdurch, sowie durch Uebereinstimmung auch des ganzen sonstigen Verhaltens als identisch mit dem Dibrompyridin von Hofmann.

Die erwartete Zusammensetzung wird durch den Platingehalt des in schönen, goldgelben Nadeln krystallisirenden Platinsalzes bestätigt.

Gefunden	Berechnet für $(C_5H_3Br_2N)_2H_2PtCl_6$
Pt 22.11	22.32 pCt.

Nach dieser glatten Bildung aus der $\beta\beta'$ -Dibrompyridintricarbon-säure ist also die Richtigkeit der schon mehrfach ausgesprochenen

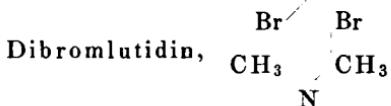
Vermuthung, dass das Hofmann'sche Bromderivat eine $\beta\beta'$ -Verbindung sei, positiv bewiesen.

Da sich nach A. W. Hofmann und nach Weidel, die Halogenatome weder durch Amide noch durch Cyan u. s. w. ersetzen lassen, so verzichtete ich auf dieselben Versuche beim Dibromcollidin; auch einige andere ergaben wenig befriedigende Resultate. Ganz erfolglos blieb der Versuch, ein Pentamethylpyridin durch Einwirkung von Natrium und Jodmethyl zu erhalten. Nach mehrtagigem Erhitzen mit überschüssigem wasserfreien Natriumäthylat und Alkohol erhält man analog wie Weidel aus dem Dibrompyridin, eine aethoxylirte Base, welche auch nach seiner Angabe zu reinigen versucht wurde; indessen gelang es nie, dieselbe von noch unangegriffenem Dibromcollidin vollständig zu befreien, da dieses sich aus der mit Salzsäure angesäuerten Reactionsmasse als stärkere Base durch Kochen viel schwieriger als Dibrompyridin austreiben lässt.

Das gewonnene $\beta\beta'$ -Diäthoxycollidin, $C_5N\left(OC_2H_5\right)_3^{(CH_3)_3}$, siedete bei 217—219° unter 726 mm Druck, ergab jedoch wegen des Bromgehalts nur unbefriedigende analytische Daten, die Analyse des Platinsalzes ein immerhin annäherndes Resultat.

Berechnet	Gefunden
Pt 23.51	24.00 pCt.

Die Einwirkung von Brom auf symmetrische Lutidindicarbonsäure¹⁾ führte zu der entsprechenden Base. Die Umsetzung vollzieht sich indessen schwieriger und viel weniger glatt. Man muss Lutidindicarbonsaures Kali mit der theoretischen Menge Brom mehrere Stunden auf 180° erhitzen und den zum Theil verkohlten Rohrinhalt aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf destilliren. Hierbei erhält man, aber nur in geringer Menge, neben Bromoform das durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigende



Dasselbe ist dem Dibromcollidin äusserlich und in seinem Verhalten täuschend ähnlich, schmilzt jedoch schon bei 65° und ist bedeutend flüchtiger als jenes.

Die Zusammensetzung der Base wurde festgesetzt durch die Analyse des in schönen Nadeln krystallisirenden



¹⁾ Engelmann, Ann. Chem. Pharm. 231, 49

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	3.21	3.69 pCt.
Pt	19.83	19.93 »

Wegen Mangel an Material konnte die Base, namentlich bezüglich ihrer Oxydationsfähigkeit, nicht näher untersucht werden.

Einwirkung von Brom auf Chinolinsäure.

Im Hinblick auf den verhältnismässig glatten Ersatz der in der β -Stellung befindlichen Carboxylgruppen durch Brom konnten sich vielleicht auch andere Pyridincarbonsäuren ähnlich verhalten. Die Chinolinsäure hätte, im Falle auch hier eine einfache Substitution erfolgte, α - β -Dibrompyridin liefern sollen; dies geschieht jedoch nicht. Die Säure reagirt für sich, sowie auch in neutraler Lösung mit etwa der doppelten Menge Brom erst bei 120—130°. Nach 2—3 stündiger Digestion ist das anfangs gebildete krystallinische Additionsproduct verschwunden und dafür eine schwere ölige Flüssigkeit abgeschieden. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Kohlendioxyd. Da sich ziemlich viel Bromoform gebildet hatte, so wurde dasselbe zuerst aus stark salzsaurer Lösung sammt überschüssigem Brom durch Wasserdampf abgetrieben, sodann der alkalisch gemachte Rückstand wieder destillirt. Man erhält hierbei schon im Kühlerohr weisse krystallinische Massen, welche aus Alkohol umkristallisiert bei 110—111° schmolzen und sich auch im Uebrigen als das bekannte β - β' -Dibrompyridin herausstellten.

Für das daraus erhaltene Platinsalz berechnet sich 22.3 pCt. Platin. Gefunden 22.1 pCt.

Es ist also merkwürdigerweise in der Chinolinsäure die α -Carboxylgruppe einfach abgespalten worden, dafür aber das Brom nicht nur an Stelle des β -Carboxyls, sondern gleichzeitig auch an der β' -Stelle eingetreten. Zu einem ähnlichen Ergebnisse führte die

Einwirkung von Brom auf Pyridinpentacarbonsäure,

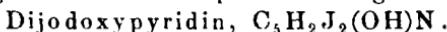
insofern unter denselben Bedingungen, ohne dass ein Bromadditionsproduct der Säure beobachtet werden konnte, bei 170° weder Perbrompyridin, noch etwa Dibromisonicotinsäure, sondern wieder nur das bei 110—111° schmelzende Dibrompyridin entsteht.

Da zur Zeit Jodderivate des Pyridins noch so gut wie unbekannt sind, so war der Versuch berechtigt, die Anwendbarkeit der im Vorgehenden beschriebenen Methoden auf diesen Fall zu prüfen.

Nun ergab die Behandlung von Collidindicarbonsäure mit Jod zwar kein befriedigendes Resultat; in unvorhergesehener Weise verläuft dagegen die

Einwirkung von Jod auf Chinolinsäure.

Man löst 1 Theil Chinolinsäure in mässig concentrirter Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und fügt dazu die doppelte Menge Kaliumjodid und 3 Theile feingepulvertes Jod. Wird diese Mischung einige Stunden bei 180—200° digerirt, so haben sich in der durch überschüssiges Jod noch dunkelgefärbten Flüssigkeit prachtvolle braune Nadeln in reichlicher Menge abgeschieden. Dieselben werden gesammelt, zur Entfernung von Jod rasch mit concentrirter kalter Natronlauge, dann mit verdünnter Säure gewaschen, schliesslich getrocknet und aus siedendem Eisessig umkristallisiert. Die Jodbestimmung, sowie die übrigen Eigenschaften des Körpers rechtfertigen die Auffassung als



Gefunden	Ber. für $C_5H_2J_2(OH)N$
J 73.21	73.41 pCt.

Dasselbe bildet hellbraune, flache Nadelchen, ist in Aether, Alkohol und Chloroform kaum, sehr schwer und mit saurer Reaction in siedendem Wasser, am leichtesten in siedendem Eisessig oder Amylalkohol löslich, schmilzt unscharf bei 257—259° und zersetzt sich auf dem Platinblech erhitzt unter Entwicklung von Joddämpfen. Vorsichtig zwischen 2 Uhrgläsern angewärmt, sublimirt es in fast farblosen Nadelchen. Der basische Charakter des Körpers ist fast unbemerkbar; er löst sich nur in concentrirter Schwefelsäure von 50° und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus. Dagegen treten die sauren Eigenschaften deutlich hervor. Allerdings wird die Verbindung von concentrirter kalter Natronlauge wegen der Unlöslichkeit des Natronsalzes nicht aufgenommen, hingegen von Ammoniak und verdünnten Alkalien in der Wärme leicht und unverändert gelöst.

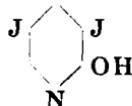
Das wohlcharakterisierte Natriumsalz $C_5H_2J_2(ONa)N + 3H_2O$ bestätigt die Auffassung des Jodproducts als Oxyderivat.

Gefunden	Ber. für $C_5H_2J_2(ONa)N + 3H_2O$
H_2O 12.42	12.81 pCt.
Na 5.29	5.43 ,

Diese Natriumverbindung löst sich in heissem Wasser unter geringer Zersetzung, krystallisiert beim Erkalten in fast farblosen, glänzenden Schuppen aus, und wird auch aus verdünnter Lösung durch concentrirte Natronlauge gefällt. Das Baryumsalz ist krystallinisch und sehr schwer löslich. Silber-, Blei- und Quecksilbersalze geben einen weissen, Kupfersalze einen schmutziggrünen, flockigen Niederschlag.

Die Constitution dieses Dijodoxypyridins ergiebt sich ungezwungen zufolge seiner Bildung aus Chinolinsäure. Jedenfalls entsteht einmal unter Substitution der beiden α - β -Carboxyle durch Jod, sodann in Analogie mit der Bildung des β - β' -Dibrompyridins unter Eintritt eines dritten Jodatoms in die β' -Stelle zunächst α - β - β' -Trijodpyridin. Dieses

wird bei der bekannten Beweglichkeit der in α -Stellung befindlichen Halogenatome der Chinolinbasen sofort durch das Erhitzen mit Wasser das α -Jodatom gegen Hydroxyl eintauschen. Dem Dijodoxypyridin kommt demnach höchst wahrscheinlich diese Constitution zu:



Analog wird wohl auch das durch Einwirkung von Brom auf α -Oxypyridin erhaltene Dibromoxypyridin¹⁾ constituit sein. Nach diesen Ergebnissen bietet also die Entstehung verschiedenartiger, aber sämmtlich β - β' substituirter Halogenderivate von Pyridinbasen aus den verschiedensten Pyridincarbonsäuren, einen der kräftigsten Beweise für die schon in vereinzelten Thatsachen beobachtete Neigung der Pyridinbasen, die Halogenatome ausschliesslich an denjenigen beiden Stellen des Kerns zu fixiren, an welchen sie sich in der entferntesten Beziehung zum Stickstoff befinden.

Zürich. Laboratorium des Professor A. Hantzsch.

283. Å. G. Ekstrand: Untersuchungen über Naphtoësäuren.

[Vierte Mittheilung].

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die früher mehrfach²⁾ erwähnte Dinitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 265° lässt schon durch ihre eigenthümlichen Reductionserscheinungen vermuthen, dass die beiden Nitrogruppen darin benachbarte α -Stellungen einnehmen. Zur Gewissheit wurde diese Vermuthung durch einen Reductionsversuch mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure. Dabei schied sich ein gelbes Pulver ab, das unter dem Mikroskope kaum krystallinisch aussah. Nachdem das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt war, wurde das Filtrat zum Krystallisiren eingedampft und gab dabei eine Masse kleiner Blätter, deren Schmelzpunkt gegen 280° lag.

	Gefunden	I.	II.	III.	Ber. für C ₁₀ H ₆ (NH ₂) ₂ 2HCl
C	52.29	—	—	—	51.95 pCt.
H	5.75	—	—	—	5.19 "
N	—	11.76	—	—	12.12 "
Cl	—	—	29.87	—	30.73 "

¹⁾ Diese Berichte XVII, 591.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1600; XIX, 1985; XX, 219.