

356. E. Dürkopf und M. Schlaugk: Zur Constitution des Aldehydcollidins.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 25. Mai.)

Nachdem es dem Einen¹⁾ von uns gelungen war, eine ausgiebige Methode zur Darstellung des Aldehydcollidins zu finden, haben wir gemeinschaftlich die bereits begonnene Arbeit über die Constitution dieser Pyridinbase fortgesetzt.

Da die Eigenschaften der früher erhaltenen Oxydationsproducte, einer Methylpyridinmonocarbonsäure und einer Pyridindicarbonsäure, sich im Ganzen mit denen der Homonicotinsäure und der Cinchomeronsäure deckten, so war auf Grund dieser Beobachtungen die Ansicht ausgesprochen worden, dass das Aldehydcollidin vielleicht als α -Aethyl- γ -Methylpyridin aufzufassen sei.²⁾

Die weiter geführte Untersuchung hat jedoch gezeigt, dass diese Vermuthung über die Stellung der Alkylgruppen nicht zutreffend ist.

Da uns jetzt grössere Mengen dieser Base zur Verfügung standen, so wurde dieselbe in der früher angegebenen Weise durch gemässigte Oxydation in die Methylpyridincarbonsäure übergeführt und diese vermittelst des Kupfersalzes abgeschieden. Die freie Säure wurde alsdann in kleinen Portionen mit überschüssigem, gelöschtetem Kalk erhitzt, und das Destillat nach dem Trocknen mit Kali fraktionirt. Nach zweimaligem Destilliren ging die Base glatt bei 128° über, ein Beweis dafür, dass wir statt des erwarteten γ -Picolins α -Picolin in Händen hatten. Eine Elementaranalyse bestätigte die Reinheit dieser Base.

Ber. für C ₅ H ₄ NCH ₃	Gefunden
C 77.36	77.13 pCt.
H 7.54	7.79 »

Das specifische Gewicht beträgt 0.96477 bezogen auf Wasser von +4°, während Lange³⁾ für reines α -Picolin 0.96559 gefunden hat.

Zur weiteren Identificirung wurde ein Theil der Base in das für α -Picolin charakteristische Quecksilber-Doppelsalz verwandelt; nach einmaligem Umkrystallisiren zeigte dieses denselben Schmelzpunkt, 154°, den Lange für dieses Salz angegeben hat.

¹⁾ Dürkopf, Diese Berichte XX, 444.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3435.

³⁾ Lange, Diese Berichte XVIII, 3437.

Eine Quecksilberbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

Ber. für C ₆ H ₇ NHCl, 2HgCl ₂	Gefunden
Hg 59.61	59.39 pCt.

Es bleibt nun noch übrig, die Dicarbonsäure mit einer der 6 Pyridindicarbonsäuren zu identifizieren; und zwar können nach den Eigenschaften nur die α - γ - und die α - β -Säure in Betracht kommen.

357. A. Ladenburg und F. Petersen: Ueber das Duboisin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 25. Mai.)

Wir haben die Untersuchung des Duboisin, das der Eine von uns früher als unreines Hyoscyamin erkannt hatte, in Folge einer Angabe von Harnack, wonach die Wirkung des Duboisins eine viel stärkere als die des Hyoscyamins ist, wieder aufgenommen.

Herr E. Merck war so gütig, uns einige Gramme des jetzt im Handel vorkommenden Alkaloids zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihm hier unseren aufrichtigen Dank aussprechen.

Die Base stellte eine gelbbraune syrupöse Masse dar, die in Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt wurde. Das Goldsalz fiel erst harzig und erst nach viermaliger Krystallisation gelang es, ein constant schmelzendes Salz von durchaus homogenem Aussehen zu gewinnen.

Das Goldsalz zeigte dann alle Eigenschaften des Hyoscingolds, es hatte den Schmelzpunkt 197—198° und auch das sonstige Aussehen desselben. Seine Analysen zeigten, dass es ganz rein war:

	Gefunden	Ber. für C ₁₇ H ₂₃ NO ₃ HClAuCl ₃
I.	II.	
C	32.26	32.10 32.42 pCt.
H	—	3.81 4.00 >
Au	—	31.14 31.32 >

Aus den ersten Mutterlaugen dieses Goldsalzes konnte kein anderes Alkaloïd abgeschieden werden, so dass vorläufig kein Hyoscyamin nachgewiesen werden konnte. Die Erklärung für die gegen früher veränderte chemische Natur des Duboisins liegt wohl in einer veränderten Herstellungsweise desselben, über die uns freilich nichts bekannt ist.