

macht zu haben. Erst durch das Verhalten von Chlor gegen ein Diphenylborchlorid, welches eine stabilere Verbindung, $(C_6H_5)_2 BCl_3$, ergeben müsste, lässt sich darüber Gewissheit erhalten.

Mit Wasser giebt das Monophenylborchlorid Monophenylborsäure, die aus heissem Wasser leicht in verfilzten Nadeln krystallisirt erhalten wird. Mit Untersuchung desselben sind wir beschäftigt.

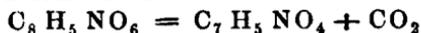
Karlsruhe, den 19. December 1879.

17. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Ueber Carbonsäuren des Pyridins.

(Eingegangen am 12. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir erlauben uns heute der Gesellschaft die Fortsetzung unserer Untersuchungen über Pyridincarbonensäuren mitzuthemen, welche wir einerseits aus den Chinaalkaloiden, andererseits aus dem Chinolin erhalten haben.

Bereits in unserer letzten Notiz¹⁾ wurde einer Dicarboxypyridinsäure gedacht, welche aus der durch Oxydation der Chinaalkaloide erhaltenen Tricarboxypyridinsäure²⁾ durch Erhitzen auf 185—190° entsteht. Dabei färbt diese sich braun, während Kohlensäure entweicht. Hat einmal diese Abspaltung stattgefunden, so nimmt die Substanz bei weiterem Erhitzen nur langsam an Gewicht ab. Die auftretende Kohlensäure wurde quantitativ bestimmt und nachgewiesen, dass die Reaction sehr annähernd den durch die Gleichung



ausgedrückten Verlauf nimmt.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem sie sehr schwer löslich ist, unter Zusatz von Thierkohle, wird diese Dicarboxypyridinsäure meist in Nadeln erhalten. Zuweilen tritt sie auch in kleinen, rautenförmigen Blättchen auf, welche sich durch abermalige Krystallisation leicht in die andere Form umwandeln lassen.

Die Säure enthält kein Krystallwasser. Im Capillarrohr langsam erhitzt, schmilzt sie bei 250° unter Kohlensäureentwicklung. Sie ist schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether und Benzol, und giebt mit Eisenvitriol keine Färbung.

Dampft man die Säure mit überschüssigem Kalkhydrat ein und destillirt das Gemenge, so erhält man ein stark nach Pyridin riechendes Destillat.

Die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze lassen vermuthen, dass sie identisch ist mit der zuerst von Weidel³⁾ als Cinchomeron-

¹⁾ Diese Berichte XII, 748.

²⁾ Diese Berichte XII, 158.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 96.

säure beschriebenen Säure, welche später von Weidel und von Schmidt¹⁾ als eine Dicarboxypyridinsäure erkannt wurde. Diese zeigt denselben Schmelzpunkt und krystallisirt ebenfalls in Nadeln. Auch die gleich zu beschreibenden Baryt- und Kalksalze stimmen in Krystallform und nahezu auch in Betreff des Wassergehalts der lufttrocknen Substanz überein. Um einen Vergleich mit den von genannten Forschern erhaltenen Resultaten zu ermöglichen, geben wir hier jetzt schon unsere analytischen Zahlen.

Bei der Säure wurden in 100 Theilen erhalten:

					$C_7H_3NO_4$
C	50.4	50.1	—	—	50.3
H	3.0	3.2	—	—	3.0
N	—	—	9.1	9.0	8.4.

Das neutrale Barytsalz wird durch Versetzen der mit Kali neutralisirten Säurelösung mit Chlorbarium in der Form von concentrisch gruppirten, schwer löslichen Nadeln erhalten.

Zur Krystallwasserbestimmung wurde das lufttrockne Salz bei 200—210° erhitzt; in 100 Theilen wurden erhalten:

					$C_7H_3NO_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	8.6	8.2	8.3		8.2.

Weidel fand, bei 190° trocknend, 7.6 und 7.34 pCt. Wasser.

Das getrocknete Salz gab in 100 Theilen:

	$C_7H_3NO_4Ba$	
C	27.8	27.8
H	1.2	1.0
Ba	45.2	45.4.

Das Kalksalz wurde wie das Barytsalz bereitet; es ist leichter löslich als dieses, und krystallisirt in schönen Prismen, deren Messung Herr Arzruni gütigst übernommen hat.

Das lufttrockne Salz verlor erst bei 200—210° sein Krystallwasser vollständig. Gefunden wurden in 100 Theilen:

	$C_7H_3NO_4Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$		
H ₂ O	23.4	23.6	23.5.

Weidel und v. Schmidt fanden 21.96 pCt. Wasser²⁾; Weidel 22.99 und 23.62 pCt.

Das getrocknete Salz enthielt in 100 Theilen:

	$C_7H_3NO_4Ca$			
N	7.3	—	—	6.8
Ca	—	19.6	19.3	19.5.

Salpetersaures Silber erzeugt in der mit Kali neutralisirten Säure-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1145.

²⁾ In ihrer Abhandlung wird für dieses Salz eine Formel mit 3 H₂O aufgestellt; irrtümlicherweise wird der sich daraus ergebende Wassergehalt mit 21.23 statt mit 20.8 pCt. angegeben.

lösung einen weissen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag, der das normale Salz darstellt; dasselbe ist krystallwasserfrei und lieferte bei der Analyse in 100 Theilen:

		$C_7H_3NO_4Ag_2$
Ag	56.4	56.7.

Auch Weidel beschreibt dieses Silbersalz als weissen Niederschlag; da er über Krystallwasser keine Angaben macht, ist zu vermuthen, dass er ebenfalls keines enthält.

Löst man dagegen die Säure in kochendem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, so wird durch Silbersolution eine weisse, krystallinische Verbindung gefällt, welche das saure Salz darstellt.

In 100 Theilen wurden gefunden:

		$C_7H_4NO_4Ag$
Ag	39.3	39.4.

Das Kupfersalz beschreibt Weidel als himmelblauen, unendlich krystallinischen Niederschlag, welcher in der unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure bereiteten, wässrigen Lösung seiner Säure durch essigsäures Kupfer erzeugt wird, und fast ganz unlöslich in Wasser ist. — Versetzt man die Lösung unserer Säure in Wasser, mag dieselbe mit oder ohne Zusatz von etwas Essigsäure bereitet sein, mit essigsäurem Kupfer, so entsteht in der lauwarmen Flüssigkeit eine hellblaue Trübung, die beim Erhitzen zunimmt, sich aber beim Erkalten vollständig löst. Beim Stehen setzt sich aus der klar gewordenen Lösung ein dunkelblauer, schön krystallisirter Niederschlag ab, der in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Weidel hat aber wahrscheinlich nur den erstgenannten Niederschlag beobachtet; vielleicht auch ist die Verunreinigung, welche, wie er angiebt¹⁾, seiner Säure anhaftete, Ursache, dass der Niederschlag sich in der Kälte nicht vollständig löste. Wir glauben deshalb bis auf Weiteres unsere Säure als identisch mit Weidel's Cinchomeronsäure ansehen zu müssen.

Auch die bei der Reduction der Säure mit Natriumamalgam und nachheriger Destillation des erhaltenen Produkts gemachten Beobachtungen sprechen für diese Auffassung. Wir verfahren dabei genau nach der von Weidel und v. Schmidt gegebenen Vorschrift und erhielten nach zweimaligem Umkrystallisiren eine stickstofffreie Pyrosäure, deren Schmelzpunkt bei 94—97° lag. Weidel und v. Schmidt geben ihn als bei 90° liegend an. Die Abweichung wird wohl durch nicht vollständige Reinheit unserer Substanz verursacht sein.

Wir machen bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dass schon fünf von den sechs bei Zugrundelegung der Körner'schen Pyridinformel mögliche Dicarboxyridinsäuren bekannt sind. Eine ist die

¹⁾ Vgl. diese Berichte XII, 1150.

α -Säure, welche von Dewar¹⁾ durch Oxydation von angeblich reinem Picolin²⁾ zuerst erhalten wurde, zwei andere, die β - und die γ -Säure erhielt Ramsay³⁾ neben der α -Säure aus Lutidin, die vierte ist die Cinchomeronsäure, während die fünfte von uns⁴⁾ durch Oxydation von Steinkohlentheerchinolin dargestellt wurde. Wahrscheinlich ist die von König⁵⁾ aus Cinchoninchinolin dargestellte Säure mit dieser identisch.

Wie schon erwähnt, schmilzt unsere Säure unter Kohlensäureentwicklung. Um die dabei entstehenden Produkte zu erforschen, wurde sie in kleinen Retorten so lange geschmolzen erhalten, bis die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hatte und dann destillirt. Etwas Kohle bleibt dabei zurück.

Das nach Pyridin riechende, feste Destillat liefert beim Umkrystallisiren aus viel Wasser eine meist in Warzen krystallisirende Säure, welche bei 275° noch nicht schmilzt und der Analyse zufolge eine Monocarbopyridinsäure ist.

Diese Säure, der wir den Namen Pyrocinchomeronsäure beilegen, ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aether und Benzol, während Eisenvitriol keine Reaction in der wässerigen Lösung der Säure erzeugt. Sie liefert eine in grossen, glänzenden Krystallen ausfallende Salzsäureverbindung, für welche mit der Formel $C_6H_5NO_2 \cdot HCl$ stimmende Zahlen erhalten wurden. Das Platindoppelsalz ist lufttrocken nach der Formel $(C_6H_5NO_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ zusammengesetzt; das Krystallwasser entweicht bei 110—115°. Es bildet schöne, rothe Krystalle, welche dem entsprechenden Salz der Nicotinsäure sehr ähnlich sind.

In der Mutterlauge, aus der die Pyrocinchomeronsäure erhalten wurde, befindet sich eine andere Säure, deren Reindarstellung viele Mühe gekostet hat, und von der wir auch jetzt nicht bestimmt behaupten können, dass sie mit der Nicotinsäure identisch ist, da die Beschaffung von genügenden Mengen Material mit grossem Zeitaufwand verknüpft ist. Zur Isolirung derselben wurden die in abs. Alkohol schwer lösliche Salzsäureverbindung dargestellt, diese in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und mit essigsäurem Kupfer das Kupfersalz dargestellt, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde; das Filtrat lieferte eine stickstoffhaltige Säure, welche bei 226° schmolz und in der charakteristischen Form der Nicotinsäure krystallisirte. Wir hoffen, diesen Gegenstand bald in's Klare bringen zu können.

1) Zeitschr. f. Chemie 1871, 116. *

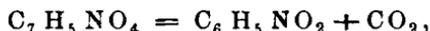
2) Vgl. Weidel, diese Berichte XII, 1992.

3) Journ. Chem. Soc. March 1879.

4) Diese Berichte XII, 747.

5) Diese Berichte XII, 983.

In einer vorigen Notiz¹⁾ theilten wir mit, dass die durch Oxydation des Chinolins erhaltene Dicarboxypyridinsäure sich vor dem Schmelzen zersetzt, und wiesen darauf hin, dass vielleicht dabei Nicotinsäure entstehe; es liegt nämlich der Schmelzpunkt der ersteren Säure bei 222—225⁰, während die zweite bei 225—227⁰ schmilzt. Diese Vermuthung hat sich bestätigt; am zweckmässigsten wird die Dicarboxsäure einige Zeit auf 150—160⁰ erhitzt; es entweicht Kohlensäure, deren Menge, einem besonders angestellten quantitativen Versuch zufolge, fast genau in Uebereinstimmung ist mit der von der Gleichung



verlangten.

Die Substanz färbte sich dabei kaum, wenn man nicht höher als auf die angegebene Temperatur erhitzt. Beim nachherigen Lösen in Wasser bleiben geringe Mengen von Kohle zurück.

Die entstandene Säure ist Nicotinsäure, der nur Spuren von niedriger schmelzenden Substanzen beigemischt sind. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 225—227⁰ und giebt bei der Analyse die für die Nicotinsäure geforderten Zahlen. Ihre Identität mit dieser wurde ferner durch die Untersuchung der schön krystallisirenden Kalksalze und Platindoppelsalze bestätigt; unsere Resultate stimmen vollkommen mit denen überein, welche Laiblin²⁾ bei den betreffenden Salzen der Nicotinsäure erhalten hat.

Zum Schluss sei bemerkt, dass mit der Auffindung der Pyrocinchomeronsäure die drei nach der Körner'schen Pyridinformel möglichen Monocarboxypyridinsäuren bekannt sind, da ausser der Nicotinsäure noch die Picolinsäure³⁾ als solche erkannt ist.

Rotterdam/Amsterdam, im Januar 1880.

18. H. Weidel und G. L. Ciamician: Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

(Eingegangen am 12. Januar 1880; verlesen in der Sitzung von A. Pinner.)

II. Die nicht basischen Bestandtheile.

(Der k. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 9. October 1879, im Auszuge mitgetheilt von den Verfassern.)

Th. Anderson⁴⁾ hat in einer Reihe von Abhandlungen die Resultate seiner Untersuchungen über die basischen Bestandtheile des sogenannten animalischen Theers veröffentlicht. Trotzdem er diesen

¹⁾ Diese Berichte XII, 747.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 129.

³⁾ Weidel, diese Berichte XII, 1989.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 70. 32, 84. 44, 94. 358, 105. 385, 153. 270.