

Baryt nur unter 150° unverändert bleibt, höher erhitzt, spaltet sich Wasser ab, und erhält man die Temperatur 36 Stunden zwischen 190 und 210° , so ist das gesammte Salz in diisäthionsaures umgewandelt. Ueber 210° geht die Zersetzung tiefer, die Ausscheidung von Kohle beginnt und bei 250° bildet sich neben diisäthionsaurem auch sulfoessigsaurer Baryt. Steigt die Temperatur noch höher, so scheidet sich immer mehr Kohle ab, bei 290° entweichen unter starkem Aufblähen des Salzes schweflige- und Schwefelsäure und es bleibt ein Rückstand, welcher nach dem Verbrennen aller Kohle nur aus kohlen-saurem und schwefelsaurem Baryt besteht.

So die Vorgänge bei Luftzutritt. Wird aber letzterer beim Erhitzen von isäthionsaurem Baryt abgehalten, so entweichen unter starkem Aufblähen des Salzes dicke, weisse, saure Dämpfe, Schwefel sublimirt, es bildet sich, wie auch Magnus beobachtete, eine dunkelbraune Flüssigkeit von durchdringendem, an Mercaptan erinnernden Geruche und es restirt eine poröse Masse, welche neben Kohle, Schwefelbaryum, schwefelsauren und kohlen-sauren Baryt enthält.

Erlenmeyers Laboratorium in München.

17. C. Böttinger: Ueber synthetische Picolinmonocarbonsäure und Pyridindicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. December 1880; verl. in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. Pinner.)

Picolincarbonsäure will ich die Säure nennen, welche einzig und allein entsteht, wenn Uvitoninsäure in Reagirröhren im Oelbade auf 274° erhitzt wird. Die Uvitoninsäure spaltet sich unter diesen Umständen, ohne zu schmelzen und ohne Picolin zu entwickeln, wesentlich in Kohlensäure und Picolincarbonsäure, sowie in kleine Mengen einer kohleähnlichen Materie. Die Picolincarbonsäure setzt sich an den kalten Stellen des Glases in Form einer glänzenden, krystallinischen Masse ab und kann mit Hülfe eines Messers leicht abgelöst werden.

Die Picolincarbonsäure löst sich leicht in heissem Wasser. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, Alkohol löst sie in geringer Menge, Aether fast nicht auf. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich die Säure in schief abgeschnittenen, schief prismatischen Krystallen von eigenthümlichem Aussehen ab. Auf dem Uhrglas in einem Reagircylinder erhitzt verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen und ohne Rückstand zu hinterlassen. In einer Capillarröhre erhitzt schmilzt sie nicht bei 287° , doch lässt sich Schmelzung erkennen,

wenn man die Capillare durch eine Flamme zieht. Die Säure schmeckt schwach sauer.

Die wässrige Lösung der Picolincarbonensäure giebt mit Eisenvitriol keine Farbenreaktion. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure wird nicht durch essigsäures Baryum, Chlorcalcium, essigsäures Zink, schwefelsäures Cadmium, essigsäures Blei gefällt. Silberalpeter erzeugt in derselben einen weissen, lichtbeständigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag, Kupferacetat eine dunkelblaue, deutlich krystallisirte, in kaltem Wasser fast nicht lösliche Fällung. Das Kupfersalz der Picolincarbonensäure enthält Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 160° entweicht. Das wasserfreie Salz ist missfarbig, grünlich blau. Es enthält 18.72 pCt. Cu, berechnet für $(C_7H_6NO_2)_2Cu$ 18.90 pCt. Cu.

Die Picolincarbonensäure löst sich sehr leicht in Säuren und vereinigt sich mit denselben zu wohlcharakterisirten Salzen. Salzsaure Picolincarbonensäure krystallisirt in langgestreckten Säulen, welche Diamantglanz und eine bestimmte Quer- und Längsstreifung besitzen. Das Salz enthält kein Krystallwasser. Gefunden: 20.61 pCt. Cl. Berechnet für $C_7H_7NO_2 \cdot HCl$: 20.46 pCt. Cl. Setzt man vorsichtig Ammoniak zur concentrirten Lösung des Chlorhydrats, so scheidet sich Picolincarbonensäure in erheblicher Menge ab.

Die Picolincarbonensäure wird durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in der Wärme in Pyridindicarbonensäure übergeführt. Auf einen Gewichtstheil Picolincarbonensäure verwendet man zwei Gewichtstheile übermangansaures Kali und einen kleinen Ueberschuss von Alkali.

Nach beendigter Oxydation wird das Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt, die mit Schwefelsäure neutralisirte Lösung stark eingengt. Beim Versetzen der Flüssigkeit mit einer weiteren Menge Schwefelsäure scheidet sich die Pyridindicarbonensäure als flockigkörnige Masse ab.

Die Pyridindicarbonensäure, so nenne ich die neue Säure zum Behufe der Unterscheidung von der Chinolinsäure und der Cinchomeronsäure, löst sich in heissem Wasser leicht; in kaltem Wasser löst sie sich ziemlich schwer, in Alkohol wenig, in Aether fast nicht. Aus Wasser krystallisirt sie in rundlichen Warzen.

Die Pyridindicarbonensäure schmilzt unter Bräunung und stürmischer Gasentwicklung bei $234-235.5^{\circ}$. Von 200° ab beginnt sie sich sehr langsam zu zersetzen und entwickelt ein in kleinen, farblosen, kastenähnlichen Krystallen anschliessendes Sublimat. Dieses löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser leicht auf. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol keine Farbenreaktion. Neutralisirt man die Säurelösung mit Ammoniak, setzt essigsäures Kupfer zu und kocht auf, so entsteht ein schwerer, blaugrüner Niederschlag.

Die Säure sublimirt schon vor dem Schmelzen, ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 287°. Nach diesen Eigenschaften muss die Säure als γ -Pyridincarbonensäure angesprochen werden.

Eisenvitriol erzeugt in der wässrigen Lösung der Pyridindicarbonensäure eine gelbröthliche Farbenreaktion. Wird die Vitriollösung auf das Säurepulver gegossen, so färbt sich letzteres intensiv braunroth.

Die mit essigsäurem Kupfer versetzte Lösung der Pyridindicarbonensäure bleibt beim Kochen klar, die stark eingeeengte Lösung des mit Kupferacetat versetzten Ammoniaksalzes der Säure scheidet einen blauen, krystallinischen Niederschlag ab.

Chlorbaryum erzeugt in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Pyridindicarbonensäure einen krystallinischen, in viel kochendem Wasser löslichen Niederschlag, Chlorcalcium fällt die Lösung ebenfalls, der Niederschlag ist aber auch in siedendem Wasser so gut wie unlöslich. Das Bleisalz der Pyridindicarbonensäure ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, unlöslich in siedender Bleiessiglösung.

Das in der Kälte abgeschiedene, neutrale pyridindicarbonensäure Silber ist flockig amorph. Bei Wasserbadtemperatur verwandelt es sich in ein feines Pulver. Es ist weiss, ziemlich lichtbeständig, in kaltem und heissem Wasser so gut wie unlöslich, leicht löslich in wässrigem Ammoniak. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser. Das lufttrockne Silbersalz entwickelt beim Erhitzen ein Sublimat, Pyridindämpfe und lässt 51.85 pCt. Ag zurück. Für $C_7H_3Ag_2NO_4 + 2H_2O$ berechnen sich 51.80 pCt.

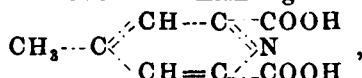
Hier möchte ich noch eine Bemerkung über die synthetische Pyridinricarbonensäure, welche durch Oxydation der Uvitoninsäure, sowie über das Picolin, welches durch Destilliren des uvitoninsäuren Calcium's gewonnen wird, anreihen.

Die synthetische Pyridinricarbonensäure ist nicht identisch mit der gleichnamigen Säure, welche Hoogewerff und van Dorp letzthin beschrieben haben. Sie krystallisirt aus Wasser zumeist in radial gestellten, sehr langen, scheinbar nadelförmigen Krystallen, welche sich bei der Betrachtung mit dem Mikroskop als langgestreckte Tafeln zu erkennen geben. Aus schwefelsäurehaltigem Wasser krystallisirt die Säure meist in isolirten, langgestreckten Tafeln. Sie bindet aber unter allen Umständen $2\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser. Auch ihre Salze unterscheiden sich in mancher Hinsicht von den Salzen der Säure von Hoogewerff und van Dorp.

In Betreff des Picolin's bemerke ich, dass ich es nicht in solcher Menge gewonnen habe, um seinen Siedepunkt mit aller Schärfe zu bestimmen. Es destillirte zwischen 132—137° und bildet eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit.

Eine ausführliche Mittheilung werde ich nach abgeschlossener Untersuchung folgen lassen. Vorläufig möchte ich nur hervorheben,

dass die gefundenen Resultate im Einklang stehen mit der Formel



welche ich kürzlich der Uvitoninsäure¹⁾ beigelegt habe und dass diese Säure in hohem Maasse antiseptisch wirkt. Sie würde die Salicylsäure sicher verdrängen, wenn sie billiger beschafft werden könnte.

München, 26. December 1880.

18. G. Magatti: Ueber ein Derivat des Hydrochinons.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 27. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Es gilt allgemein die Ansicht, dass im Pyropallol zwei Hydroxyle dieselbe Stelle einnehmen, wie diejenigen des Hydrochinons. Diese Annahme schien mir der Prüfung werth.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2084. Die Uvitoninsäure ist wahrscheinlich der Abkömmling des imidobrenztraubensauren Ammoniaks $\text{CH}_3 \cdots \text{C} \cdots \text{COONH}_4$. Der



Niederschlag, welchen alkoholisches Ammoniak in der ätherischen Lösung der Brenztraubensäure erzeugt, enthält exsiccator trocken 87.66 pCt. C und 7.53 pCt. H. Gegen 80° beginnt der Körper sich zu zersetzen. Nach dem Erhitzen auf 110° bleibt eine gefrittete Masse zurück, welche in höherer Temperatur schmilzt und Ammoniak und Pyridinbasen entwickelt. Der Körper löst sich leicht in kaltem Wasser. Die Lösung entwickelt beim Kochen mit Natronlange Ammoniak. In verdünnter Schwefelsäure löst sich der Körper unter Entbindung von Spuren Kohlensäure leicht auf; nach einigem Stehen scheidet die saure Lösung kleine Mengen Uvitoninsäure ab.

Die wässrige Lösung des Körpers zeigt folgende Reaktionen:

Salpetersaures Silber erzeugt weisse Fällung, welche beim Erwärmen zunächst gelb, dann schwarz wird.

Essigsaures Blei bewirkt weisse Fällung, löslich in heissem Wasser.

Quecksilberchlorid ruft nur in der erhitzten Flüssigkeit einen weissen Niederschlag hervor, Quecksilberoxydulnitrat fällt die kalte Lösung sofort.

Essigsaures Kupfer bewirkt keine Fällung.

Eisenchlorid erzeugt vorübergehende Fällung, dann intensiv grünblaue Farbenreaktion, welche beim Erhitzen in eine intensiv braunrothe umschlägt.

Eisenvitriol ruft dunkelkirschrothe Färbung hervor, beim Kochen scheidet die Flüssigkeit einen Niederschlag ab und färbt sich schmutzigbraun.

Ferrieyankalium wird beim Erhitzen zu Ferrocyanalium reducirt.

Febling'sche Lösung scheidet Kupferoxydul ab.

Nitroprussidnatrium erzeugt beim Erwärmen braunrothe Farbenreaktion.

Wird die Lösung mit saurem schwefligsauren Kali bis zur Krystallabscheidung eingekocht, dann Eisenchlorid zugesetzt, so entsteht intensiv braunrothe Farbenreaktion. Diese tritt auch auf, wenn man in die Flüssigkeit vor dem Zusatz des Eisenchlorids eine kleine Menge Phenol einträgt.