

färbt. So lange sie feucht und namentlich nicht ganz rein ist, färbt sie das Papier roth. Ihre wässrige, warme Lösung wird durch Bleiacetat krystallinisch in Nadeln gefällt, während die neutrale Ammonsalzlösung der Säure mit  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  und Bleiacetat amorph gefällt wird. Das aus saurer Lösung entstehende Bleisalz ist also wahrscheinlich ein saures Salz. Das neutrale Ammonsalz lässt sich in hübschen Krystallen erhalten. Beim Erhitzen der trocknen Säure sublimirt eine andere Säure, die sich durch ihren Schmelzpunkt ( $300^\circ$ ) als Isonicotinsäure erkennen liess.

Danach kann man wohl nicht bezweifeln, dass die durch Oxydation entstandene Dicarbonsäure mit der von Roth und mir kürzlich beschriebenen  $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidinsäure<sup>1)</sup>, also auch mit Weidel und Herzig's Lutidinsäure und mit Böttinger's Pyridindicarbonsäure identisch ist. Durch die inzwischen gemachten Beobachtungen von Voigt<sup>2)</sup> ist die Identität jener 3 Säuren, die damals schon behauptet wurde, nur wahrscheinlicher geworden.

Auch bei dieser Untersuchung hatte ich mich der eifrigen und dankenswerthen Unterstützung des Hrn. Dr. Laun zu erfreuen.

### 577. A. Ladenburg: Einfache Methode zur Ortsbestimmung in der Pyridinreihe.

(Eingegangen am 12. November.)

Die einzige bisher bekannte Methode der Ortsbestimmung von Pyridinabkömmlingen, welche bekanntlich von Skraup aufgefunden wurde, eignet sich für Vorlesungszwecke deshalb nicht, weil sie einige complicirte Bildungen von Chinolinderivaten zur Grundlage hat, welche in einer Vorlesung offenbar erst viel später behandelt werden können. Ich glaube daher hier eine andere einfache Methode mittheilen zu dürfen, wenn auch einzelne der Schlüsse nicht immer den wünschenswerthen Grad von Sicherheit besitzen. Da sich die Resultate mit denen von Skraup decken, so glaube ich sie immerhin für den genannten Zweck empfehlen zu dürfen.

Unter den bisher bekannten 5 Pyridindicarbonsäuren<sup>3)</sup> existirt nur eine, die Cinchomeronsäure, welche beim Erhitzen 2 Monocarbonsäuren,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 916.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 228, 54.

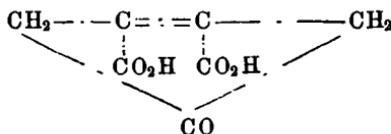
<sup>3)</sup> Zu Hantzsch's Ansicht der Identität von Isoninchomeronsäure mit  $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure kann ich mich vorläufig noch nicht bekennen.

Isonicotinsäure und Nicotinsäure, liefert, während die anderen nur 1 Monocarbonsäure resp. Pyridin selbst erzeugen. Daraus folgt ohne weiteres, dass der Cinchomeronsäure weder die Constitution  $\alpha\alpha'$  noch  $\beta\beta'$  zukommen kann. Aber auch die Stellung  $\alpha\beta$  ist ausgeschlossen, da diese der Chinolinsäure angehört, welche beim Erhitzen Nicotinsäure erzeugt. Ganz ebenso wird sich eine Säure  $\alpha\beta'$  beim Erhitzen verhalten, die vielleicht noch unbekannt ist, jedenfalls nicht durch die Cinchomeronsäure repräsentirt wird. Für diese bleiben also nur die Stellungen  $\alpha\gamma$  und  $\beta\gamma$  übrig, und daraus folgt, dass entweder Nicotinsäure oder Isonicotinsäure das Carboxyl in  $\gamma$ -Stellung enthalten muss. Der Nicotinsäure kann aber, ihrer Entstehung aus Chinolinsäure halber, nur die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung zukommen, daher folgt für die Isonicotinsäure die  $\gamma$ -Stellung.

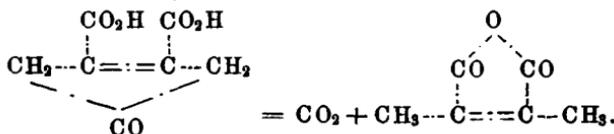
Die Cinchomeronsäure geht bekanntlich durch Natriumamalgam in Cinchonsäure,  $C_7H_6O_5$ , und diese bei der trockenen Destillation unter Kohlensäureabspaltung in Pyrocinchonsäureanhydrid,  $C_6H_4O_3$ , über. Die diesem Anhydrid entsprechende Säure muss aber die beiden Carboxyle benachbart enthalten, da sie aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure dargestellt werden kann. Dasselbe gilt wohl auch von der Cinchonsäure und der Cinchomeronsäure<sup>1)</sup>. Es hat daher die zweite aus der letzteren beim Erhitzen entstehende Säure, die Nicotinsäure, die  $\beta$ -Stellung und daher bleibt für Picolinsäure nur die  $\alpha$ -Stellung.

Beachtet man nun weiter, dass beim Erhitzen einer Pyridindicarbonsäure niemals die Entstehung von Picolinsäure wahrgenommen wurde, so kommt man zu dem Schluss, dass das in  $\alpha$ -Stellung befindliche Carboxyl zuerst abgespalten wird<sup>2)</sup>, und dieses wieder erlaubt die Stellungs-

<sup>1)</sup> Ich halte diesen Schluss nicht für ganz streng, aber doch für wahrscheinlich richtig. Als Formel für die Cinchonsäure könnte man die folgende vielleicht annehmen:



Sie wäre dann eine zweibasische Säure und die von Weidel beschriebenen Salze müssten 1 Molekül Wasser enthalten. Beim Erhitzen spaltet sich aus den benachbarten Carboxylgruppen der Cinchonsäure Wasser ab und so bildet sich Kohlendioxyd und Pyrocinchonsäureanhydrid:



<sup>2)</sup> Vergl. auch Skraup, Monatsh. I, 800.

frage aller Pyridindicarbonsäuren zu entscheiden. So kam ich z. B. auch dazu, die von Roth und mir jüngst isolirte Dicarbonsäure vom Schmelzpunkt  $226^{\circ}$  <sup>1)</sup>, weil sie beim Erhitzen nur Pyridin liefert, als  $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure anzusprechen <sup>2)</sup>. Es war also nicht, wie Hantzsch meint <sup>3)</sup>, der niedrige Siedepunkt der Base, aus der sie entstand, der mich zu dieser Ansicht führte.

### 578. A. Liebrecht: Reduction des Nicotins.

[Mittheilung aus dem Kieler Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 15. November.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich nach einer von demselben angegebenen Methode Nicotin — mittels Natrium und Alkohol — der Reduction unterworfen. Das Reactionsproduct wurde, nach Zersetzung des gebildeten Natriumalkoholats durch Wasser, mit Wasserdämpfen abdestillirt. Hierbei ging in reichlicher Menge eine Base über, von welcher das salzsaure Salz durch Neutralisiren und Eindampfen dargestellt wurde. Dieses bildet eine syrupöse braune Masse und zeigte im Verhalten mannigfache Verschiedenheit von dem salzsaurem Nicotin. Während Nicotin noch in stark verdünnter Lösung mit Platinchlorid und ebenso mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag giebt, wird die reducirte Base von  $\text{HgCl}_2$  erst in stark concentrirter Lösung niedergeschlagen und zwar als Oel, welches später in schönen Krystallen erstarrt. Platinchlorid giebt selbst in concentrirten Lösungen keinen Niederschlag.

Lässt man das Platin-Doppelsalz auskrystallisiren, so erscheint es in schönen, dunkelrothen Krystallen, die bei  $202^{\circ}$  glatt schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2(\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$
C	20.64	20.80 pCt.
H	4.32	3.81 >
Pt	33.85	33.70 >

Es haben sich also 6 Atome Wasserstoff an das Nicotin addirt, und es ist ein Körper entstanden, der sich ebenso zum Piperidin verhält wie das Dipyridyl zum Pyridin. Derselben Nomenclatur zufolge ist der Körper als Dipiperidyl anzusprechen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 52.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 918.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1749.