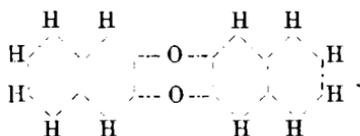


methode in der von Schwarz vorgeschlagenen Form ausgeführt, und dabei zeigte sich, dass eine vollständige Vergasung, allerdings unter geringfügiger Zersetzung, erst etwa bei 500° C. eintritt. Bei einer Anzahl von Versuchen, in denen nicht so hoch erhitzt wurde, erhielten wir sehr unter einander differirende Resultate, und es fand sich denn auch immer mehr oder weniger Substanz in dem Schiffchen vor. — Die gemachten Temperaturangaben, die natürlich nur annähernde sein sollen, stützen sich auf Berechnung aus dem beim Erhitzen der Versuchsröhre entwichenen Luftvolumen.

Nach diesen Resultaten dürfte die neue Verbindung wohl nichts anderes sein, als der Doppeläther von 2 Molekülen β_1 - β_2 -Dioxy-naphtalin, entsprechend der Formel:



und damit stimmt denn auch die oben erwähnte Beobachtung überein, dass zu ihrer Darstellung die oxydirende Mitwirkung des Salpeters nicht erforderlich ist.

Die Untersuchung dieses Dinaphtylenäthers wird fortgesetzt, und es sei hier nur noch erwähnt, dass wir durch die gleiche Reaction bei Versuchen mit verschiedenen gechlorten Naphtalinen, und mit verschiedenen Chlornaphtolen nur noch aus dem β - β -Dichlor-naphtalin ein analoges Product erhalten konnten. Dieses bildet ebenfalls gelbe Nadeln, welche aber einen höheren Schmelzpunkt — gegen 260° C. — besitzen.

Freiburg i./B., November 1885.

615. Emil Voges: Ueber die Identität von Böttinger's Pyridindicarbonsäure mit der Lutidinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. December.)

Die Thatsache, dass entgegen den theoretischen Anschauungen über die Pyridinderivate nicht zwei, sondern drei Pyridindicarbonsäuren (Cinchomeronsäure = β - γ -Pyridindicarbonsäure, Lutidinsäure und Böttinger's Pyridindicarbonsäure) beschrieben worden sind, welche γ -Pyridinmonocarbonsäure — Isonicotinsäure — lieferten, hat schon zu verschiedenen Bemerkungen, sowie experimentellen Versuchen Anlass gegeben, ohne dass bis heute der Widerspruch endgültig gelöst

worden wäre. Ladenburg und Roth¹⁾ haben allerdings vor kurzem hervorgehoben, dass eine Identität der Böttinger'schen Pyridindicarbonsäure mit der Lutidinsäure von Weidel und Herzig nicht unwahrscheinlich sei. Ein von ihnen aus dem animalischen Theer isolirtes Lutidin lieferte bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure, welche, von der Cinchomeronsäure verschieden, beim Erhitzen Isonicotinsäure gab und deshalb als α - γ -Pyridindicarbonsäure betrachtet wurde. Ladenburg und Roth hielten diese Pyridindicarbonsäure für identisch mit der Pyridindicarbonsäure Böttinger's; da ihre Säure aber auch einige Aehnlichkeit mit der Lutidinsäure zeigte, wurden sie auf die obige Vermuthung geführt. Bereits vor Erscheinen jener Abhandlung war ich damit beschäftigt, synthetisch gewonnenes α - γ -Dimethylpyridin (dasselbe von Hantzsch zuerst dargestellte α - γ -Lutidin, mit welchem Ladenburg und Roth²⁾ bald darauf ihr Lutidin identificirten) in gleicher Richtung zu untersuchen.

Die Lutidinsäure von Weidel und Herzig und Böttinger's Pyridindicarbonsäure weisen aber ausser der Verschiedenheit ihrer Schmelzpunkte auch Differenzen bezüglich der Salze auf. Wie nun Ladenburg und Roth¹⁾ die erstere dem Nachweise der Identität entgegenstehende Schwierigkeit ziemlich beseitigen, bin ich durch genauere Untersuchung der Salze der synthetisch erhaltenen α - γ -Pyridindicarbonsäure zu demselben Resultate gelangt.

Weidel und Herzig³⁾ haben von ihrer Lutidinsäure ausser einigen sauren Salzen das Ammonsalz, Magnesiumsalz + 5H₂O, Kupfersalz + 3H₂O und Calciumsalz + H₂O resp. + 3H₂O des genaueren beschrieben; Böttinger⁴⁾ hingegen veröffentlichte die analytischen Daten für ein Silbersalz + 2H₂O, ein Baryumsalz + 1½H₂O und ein Calciumsalz + ½H₂O.

In der That zeigte die α - γ -Pyridindicarbonsäure völlige Uebereinstimmung mit der Lutidinsäure in dem Magnesiumsalz, dem hellblaugrünen krystallinischen Kupfersalz und dem Calciumsalz mit 1 Molekül Wasser, welches letztere auch Ladenburg und Roth⁵⁾ beschrieben, sowohl was Aeusseres und Löslichkeit anbetrifft, als auch im Wassergehalt. Das Calciumsalz mit 3 Molekülen Wasser von Weidel und Herzig konnte trotz vieler Versuche bislang nicht erhalten werden; es wurde nur noch ein Calciumsalz + 5H₂O aufgefunden. Ungeachtet des letzteren Umstandes, der noch nach Möglichkeit aufgeklärt werden soll, ist aber an der Identität der α - γ -Pyridindicarbonsäure mit der

1) Diese Berichte XVIII, 914.

2) Diese Berichte XVIII, 1593.

3) Wiener Monatshefte I, 20.

4) Diese Berichte XIV, 69 und XVII, 94.

5) Diese Berichte XVIII, 917.

Lutidinsäure wegen der durchgängigen Uebereinstimmung in den genannten drei Salzen nicht zu zweifeln.

Bötttinger's Mittheilungen bezüglich der von ihm dargestellten Salze seiner Pyridindicarbonsäure wichen jedoch von dem für die α - γ -Pyridindicarbonsäure Gefundenen erheblich ab. Die α - γ -Pyridindicarbonsäure giebt nach genauesten Untersuchungen ein Baryumsalz mit 3 Molekülen Wasser und ein solches mit 1 Molekül Wasser. Dem Silbersalz konnte ebenfalls nicht die von Bötttinger aufgestellte Formel mit 2 Molekül Wasser zugeschrieben werden. Das an der Luft getrocknete Silbersalz ergab nur einen Feuchtigkeits-Gehalt von etwa 1 pCt. Dass ein Calciumsalz mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser nicht erhalten wurde, sondern mit 1 Molekül bezw. 5 Molekülen Wasser, ist schon oben erwähnt worden.

Es erschien fast geboten, diese der Identität widersprechenden Angaben Bötttinger's einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Es wurde daher Bötttinger's Pyridindicarbonsäure nach dessen Verfahren aus Picolinmonocarbonsäure hergestellt und auf die von ihm analysirten Salze untersucht. Letztere zeigten beim Vergleich mit den correspondirenden Salzen der α - γ -Pyridindicarbonsäure vollständige Uebereinstimmung. Die Bötttinger'sche Säure liefert ebenfalls ein Baryumsalz mit 3 Molekülen Wasser und eins mit 1 Molekül Wasser, welche Salze dieselbe Krystallform und gleiche Eigenschaften zeigten, wie die entsprechenden Salze der α - γ -Pyridindicarbonsäure, nicht aber ein Baryumsalz + $\frac{1}{2}$ H₂O. Das lufttrockene Silbersalz besass gleichfalls nicht 2 Moleküle Wasser, sondern auch nur einen Feuchtigkeits-Gehalt von ca. 1 pCt. und wurde über Schwefelsäure wasserfrei. Schliesslich wurde durch die Analyse des aus concentrirter, kochender Lösung gefällten Kalksalzes der Nachweis geführt, dass auch ein Calciumsalz nach Bötttinger's Angabe mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser nicht besteht¹⁾.

Nach obigem ist die aus synthetischem α - γ -Lutidin gewonnene Pyridindicarbonsäure bezüglich der untersuchten Salze mit der Lutidin-

¹⁾ Anmerkung. Im Anschluss hieran sei eine kurze Bemerkung über die symmetrische Pyridintricarbonsäure gestattet, bei deren Untersuchung Herr Dr. Voigt ganz ähnliche Erfahrungen bezüglich der Angaben des Herrn Bötttinger gemacht hat (Ann. 228, p. 29). Unter anderem wurde nachgewiesen, dass die reine Säure nie $2\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser enthält, wie es Herr Bötttinger angiebt. In einer hierdurch veranlassten Notiz (Ann. 229, p. 248) bringt nun Herr Bötttinger nachträglich einige auf diese Formel annähernd stimmende Analysen bei. Durch genaue Einsicht in die Arbeit des Herrn Voigt wird man sich davon überzeugen, dass, so lange keine Kriterien für die Reinheit der analysirten Säure beigebracht werden, aus diesen analytischen Daten nur auf Unreinheit der angewandten Säure geschlossen werden kann.

säure identisch. Identisch ist sie aber auch mit Bötttinger's Pyridindicarbonsäure, insofern nachgewiesen ist, dass die dem widersprechenden Angaben Bötttinger's auf Irrthum beruhen. Bis auf wenige der Aufklärung noch bedürftige Punkte (Krystallform und Schmelzpunkt der Lutidinsäure), spricht demnach alles für die von Ladenburg und Roth zuerst ausgesprochene Ansicht, dass in Wirklichkeit nur zwei Pyridindicarbonsäuren existiren, welche ein Carboxyl in der γ -Stellung tragen, nämlich Cinchomeronsäure (β - γ) und Lutidinsäure (α - γ).

Lediglich um eventuelle Collisionen zu vermeiden, gebe ich hier die hauptsächlichsten Resultate der Untersuchung. Genauerer Bericht über die Einzelheiten nebst den analytischen Daten soll in einer ausführlichen Abhandlung Platz finden.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

616. Ludwig Berend: Ueber Dimethylchinoline. III.

(Eingegangen am 2. December.)

Im letzten Hefte dieser Berichte Band XVIII, 2902 theilt Hr. Prof. Lothar Meyer mit, dass Hr. Alt aus *p*-Xylidinsulfat das 1,4-Dimethylchinolin dargestellt hat. Nur aus Interesse an der Sache glaube ich mittheilen zu sollen, dass ich denselben Körper erhalten und in meiner Habilitationsschrift, welche im Juni d. J. der philosophischen Facultät der Christian-Albrechts-Universität vorgelegen hat, beschrieben habe.

Die von mir dargestellte Base siedet bei 264.5—265.5°. Spec. Gewicht = 1.0752 auf Wasser von 4° C. bezogen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}N$
C	83.89	84.02 pCt.
H	7.44	7.10 »

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in röthlich-gelben Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	26.96	26.90 pCt.

Das 1,4-Tetrahydrodimethylchinolin, $C_{11}H_{15}N$, welches durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure erhalten wird, siedet bei 271° und besitzt einen angenehmen Geruch.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{15}N$
C	82.39	81.99 pCt.
H	9.14	9.31 »

Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}N \cdot HCl$, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Wasser in durchsichtigen, sechsseitigen Täfelchen.

Kiel, den 30. November 1885. Universitätslaboratorium.