

$C_5NH_3(COOK)_2$: $K = 28.8$, gefunden $K = 28.2$ pCt.), mit der 4 Molekülen Kaliumpermanganat entsprechenden Menge Chamäleonlösung auf die übliche Weise oxydirt. Die Entfärbung tritt erst nach etwa fünf-tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade ein. Das Filtrat vom Braunstein wird mit Schwefelsäure schwach übersättigt und zunächst die Hauptmenge des Kalis als Sulfat entfernt. Anfänglich wurde die Säure aus der stark schwefelsauren Mutterlauge durch sehr häufig wiederholte Extraction mit Aether gewonnen, in der Meinung, die durch Schwermetallsalze erzeugten Fällungen würden, wie die der Pyridinpentacarbonsäure¹⁾, kalihaltig sein und so durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff nur zu sauren Kalisalzen führen. Da sich diese Tetracarbonsäure indess nicht so verhält, und da sie andererseits von Aether nur äusserst schwierig und aus wässriger Lösung unvollständig aufgenommen wird, zerlegt man zweckmässiger das aus dem neutral gemachten Filtrate vom Kaliumsulfat durch Silbernitrat niederfallende, fast ganz unlösliche Silbersalz mit Schwefelwasserstoff. Anfänglich voluminös und amorph, wird es beim Kochen der Flüssigkeit feinkörnig und mikrokristallinisch. Aus dem Filtrate vom Schwefelsilber entfernt man die sich zuerst ausscheidenden Partien und lässt dann langsam krystallisiren. Die freie Tetracarbonsäure, auf beide Methoden gewonnen, ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden Nadeln, schmeckt und reagirt sehr stark sauer und bindet 1 Molekül Wasser, das sie nicht über Schwefelsäure, aber leicht bei 100° verliert.

Ber. für $C_5H(COOH)_4N + H_2O$	Gefunden
H_2O 6.1	6.6 pCt.

Die Analyse der bei 100° resp. 120° getrockneten Säure ergab:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_5H(COOH)_4N$	I.	II.
C	39.6	39.8	39.8 pCt.
H	2.6	3.5	3.2 »

Die Säure fällt aus Blei-, Silber- und Quecksilberoxydsalzen in der Kälte weisse, voluminöse Niederschläge, die beim Erwärmen krystallinisch werden und so gut wie gar nicht löslich sind. Kupfersalze erzeugen beim Kochen eine feinpulverige, hellblaue Fällung, Kalk- und Barytsalze werden von der freien Säure langsam krystallinisch, aber aus ammoniakalischer Lösung sofort amorph gefällt. Im ersteren Falle entstehen saure Salze. Eisenoxydsalze erzeugen eine blutrothe Färbung, Eisenoxyd- und Quecksilberoxydsalze werden nicht verändert. Näher untersucht wurden:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 62.

Das saure Kalksalz, $C_5H_4(COOH)_2(COOCa)_2 \cdot N + 2H_2O$, welches feine, glänzende Nadeln bildet und sich in heissem Wasser leicht löst. Bis 150° erhitzt, verliert es 1 Molekül Wasser, das zweite kann ohne Zersetzung nicht ausgetrieben werden.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_5H_3O_8CaN + 2H_2O$		I.	II.
Ca	12.2	11.9	12.1 pCt.
1 H_2O	5.8	5.9	5.5 »

Das oben schon erwähnte Silbersalz entspricht der Formel $C_5H(COOAg)_4N + 2H_2O$ und wird bei 110° wasserfrei. Beim Erhitzen bläht es sich sehr stark auf.

Ber. für $C_5H(COOAg)_4N + 2H_2O$	Gefunden
2 H_2O	6.1
	6.6 pCt.

Die Analyse des entwässerten Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden	
für $C_5H(COOAg)_4N$		I.	II.
C	15.8	15.9	— pCt.
H	0.1	0.5	— »
Ag	63.2	—	62.5 »

Das Kupfersalz besitzt die Formel $C_5H(COOCu)_4N + 5H_2O$ und ist, wenn einmal ausgefallen, ebenfalls fast vollständig unlöslich.

Ber. für $C_5H(COOCu)_4N + 5H_2O$	Gefunden
C	23.1
H	2.4
Cu	27.0
	22.4 pCt.
	2.6 »
	27.9 »

Ein Chlorhydrat oder ein Platindoppelsalz konnte, wie bei den anderen Tetracarbonsäuren, auf keine Weise erhalten werden.

In der Hitze zeigt die Säure ganz das zu erwartende Verhalten. Schon gegen 120° nimmt das Gewicht der im Thermostaten erhitzten Säure langsam ab, rascher bei 130 — 140° , und bei 150° entspricht der Gewichtsverlust der wasserhaltigen Substanz genau dem für den Austritt von 1 Molekül Wasser und 2 Molekülen Kohlensäure berechneten von 38.8 pCt. (gefunden 38.8 pCt.). Von nun ab bleibt das Gewicht constant; die Tetracarbonsäure ist vollständig übergegangen in die

2. Symmetrische Pyridindicarbonsäure ($\beta\beta$).

Die durch Erhitzen der Tetracarbonsäure gewonnene Dicarbonsäure besitzt stets einen Stich ins Graue, den sie auch beim Umkrystallisieren beibehält. Ebenso glatt, aber vollkommen weiss erhält man sie aus ersterer durch Kochen mit Eisessig, ganz entsprechend der Entstehung der Nicotinsäure aus Chinolinsäure. Hierbei ist die zuvor

leicht lösliche Substanz in Wasser äusserst schwer löslich geworden. Man krystallisiert sie daher aus salzsäurehaltigem Wasser, oder noch besser aus Eisessig um. Analyse I entspricht einer durch Erhitzen der Tetracarbonsäure für sich erhaltenen und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirten Säure, für Analyse II sind beide Operationen mit Eisessig vorgenommen worden. Auf jeden Fall ist diese Pyridindicarbonsäure krystallwasserfrei.

	Berechnet für $C_5H_3(COOH)_2N$	Gefunden	
		I.	II.
C	50.3	50.0	50.1 pCt.
H	3.0	3.9	3.1 »

Die Säure bleibt beim Erhitzen bis auf 285° vollkommen unverändert, besitzt somit unstreitig von allen Isomeren den höchsten Schmelzpunkt, obgleich derselbe nicht genau bestimmt werden konnte. Erhitzt man sie vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern, so entsteht ein feinkrystallinisches, weisses Sublimat; dasselbe bildet sich auch, wenn man die Dicarbonsäure im Röhrchen analog behandelt, wobei sie zuvor unter Aufschäumen und starker Bräunung schmilzt. In beiden Fällen ist, wie zu erwarten, Nicotinsäure entstanden; Eigenschaften und Schmelzpunkt lassen hierüber keinen Zweifel walten.

Von den Salzen sind die der Schwermetalle meistens unlöslich. Quecksilberoxydul- und Silbersalze geben mit der Lösung der Säure in Ammoniak in der Kälte voluminöse Niederschläge, die beim Kochen dicht und krystallinisch werden; Bleisalze werden schon in der Kälte deutlich krystallinisch, Quecksilberoxydsalze und Zinnsalze feinpulverig gefällt. Das Eisenoxydsalz ist in der Kälte fast weiss, beim Kochen wird es, wohl unter Zersetzung, rothbraun. Kupferacetat erzeugt bisweilen erst nach langem Kochen eine bläuliche Fällung, die, einmal gebildet, so gut wie unlöslich in Wasser ist; die Salze der Erdalkalimetalle werden nicht verändert.

Analysirt wurden:

Das Silbersalz, $C_5H_3(COOAg)_2N$, welches, lufttrocken 1 oder $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthaltend, nach dem Trocknen bei 120° obiger Formel entspricht.

	Berechnet für $C_7H_3Ag_2O_4N$	Gefunden	
		I.	II.
Ag	56.7	56.4	56.6 pCt.

Das Bleisalz, $C_5H_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \right\rangle \text{PbN} + 2H_2O$, ist deutlich krystallinisch und verliert sein Wasser bei 130° .

	Ber f. $C_7H_3PbO_4N + 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	8.8	8.5 pCt.
Pb	50.7	51.1 »

Auch mit Salzsäure und Platinchlorwasserstoff vereinigt sich diese Dicarbonsäure; die betreffenden, gut krystallisirenden Verbindungen werden indess schon durch Wasser zersetzt.

Salzsaures Salz, $C_5H_3(COOH)_2N, HCl + 2H_2O$. Beim Lösen der Säure in der gerade hinreichenden Menge kochender Salzsäure erhält man es nach dem Erkalten in glänzenden, nadelförmigen Krystallen; dieselben sind luftbeständig, übergiesst man sie aber mit Wasser, so werden sie sofort trübe, indem die durchsichtigen Nadeln des Chlorhydrates in ein Aggregat mikroskopischer Kryställchen der Säure verwandelt werden. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_5H_3(COOH)_2N, HCl + 2H_2O$		
HCl	15.2	14.9 pCt.

Bei 100^0 geht mit dem Wasser zugleich sämtliche Salzsäure fort, so dass die reine Säure zurückbleibt.

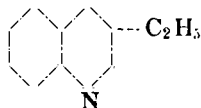
	Berechnet	Gefunden
$HCl + 2H_2O$	30.3	30.4 pCt.

Das Platindoppelsalz erhält man durch Eindampfen der mit überschüssigem Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung der Dicarbonsäure in orangerothern Nadeln, die ebenfalls durch Wasser die weisse Säure regeneriren. Beim Erhitzen auf 100^0 bleibt sein Gewicht constant und auch zufolge der Analyse enthält es kein Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_5H_3(COOH)_2N, HCl)_2PtCl_4$		
Pt	26.4	26.1 pCt.

Durch die in Vorstehendem gegebene Untersuchung der $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure und ihre glatte Entstehung aus $\alpha\alpha'$ - $\beta\beta'$ -Tetracarbonsäure scheint uns eine Beobachtung von C. Riedel in einer vor etwa zwei Jahren publicirten Untersuchung¹⁾ in anderem Sinne gedeutet werden zu müssen; um so mehr, als in dieser, übrigens auch nur vermuthungsweise ausgesprochenen Ansicht allein noch ein Grund gefunden werden könnte, die Natur der Isonicotinsäure als γ -Carboxylpyridin zu bezweifeln.

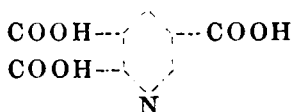
Riedel hat nämlich aus einem β -Aethylchinolin, welchem unzweifelhaft folgende Constitutionsformel zukommt:



zunächst eine Chinolincarbonsäure und sodann eine Pyridintricarbon-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1613.

säure erhalten, welch' letztere hiernach eben so unzweifelhaft folgendermassen constituirt ist:



Diese spalte nun gegen 150° Kohlendioxyd ab, erhitze man sie höher, so erstarre sie wieder vollständig, schmelze alsdann selbst bei 275° noch nicht und »dürfte somit in die γ -Pyridinmonocarbonsäure übergegangen sein«, wonach letztere, also die Isonicotinsäure, das Carboxyl nur in der α - oder β -Stellung, nicht aber in der γ -Stellung zum Stickstoff enthalten könne. Zu dieser Vermuthung, dass nämlich Isonicotinsäure entstanden sei, ist Riedel, wie es scheint, nur durch den ausserordentlich hohen Schmelzpunkt der aus α - β '-Tricarbonsäure entstandenen Säure von niederer Basicität gelangt. In der That zeigen sämtliche damals bekannten Dicarbonsäuren einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, und eine Analyse konnte wegen mangelnden Materials nicht ausgeführt werden. Es war daher erklärlich, dass die betreffende Säure für die erst über 300° schmelzende Isonicotinsäure angesehen wurde. Da aber unsere β '-Dicarbonsäure hierin letzterer vollkommen gleicht und auch in ganz analoger Weise aus α - β '-Tricarbonsäure wie aus α '- β '-Tetracarbonsäure entstehen muss, so erscheint es nunmehr unzweifelhaft, dass diese vermeintliche Isonicotinsäure β '-Dicarbonsäure gewesen ist.

Die Beobachtung Riedel's steht daher jetzt nicht mehr im Widerspruch mit den zahlreichen Thatsachen, denen zufolge die Isonicotinsäure der γ -Reihe zugehören muss.

Zürich, den 4. Februar 1886.

67. A. Hantzsch: Zur Isomerie der Pyridindicarbonsäuren.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit der in vorangehender Abhandlung beschriebenen β '-Dicarbonsäure ist die letzte der sechs zufolge der Theorie existirenden Isomeren bekannt geworden. Für die Mehrzahl der fünf bisher isolirten Dicarbonsäuren steht, vor allem auch in Folge der Untersuchungen von Ladenburg, die relative Stellung der Carboxyle genügend fest; nur für die sogen. Isocinchomeronsäure hatten sich die Verhältnisse so complicirt, dass ich, zugleich veranlasst durch eine soeben erschienene