

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

Mittheilung von Weidel und Herzig¹⁾, unter vorheriger kurzer Zusammenfassung des Sachverhaltes, auf diese Säure nochmals zurückkommen möchte, zumal jetzt über ihre Constitution endgiltig entschieden werden kann.

Nach der ersten Arbeit genannter Autoren²⁾ über die aus Thieröl isolirte und als Isocinchomeronsäure bezeichnete Säure ist sie (p. 825) »trotz scheinbarer kleiner Abweichungen entschieden identisch mit der von Dewar und später von Ramsay untersuchten Pyridendicarbonsäure«, welche auch als α -Pyridindicarbonsäure bezeichnet wird. Die Isocinchomeronsäure zerfällt unter Umständen in Kohlendioxyd und Nicotinsäure; sie konnte daher sammt der mit ihr so bestimmt für identisch erklärten Säure von Ramsay nur α - β' - oder β - β' -Dicarbonsäure sein. An dieser Identität konnte hiernach unmöglich gezweifelt werden, wie dann auch z. B. in Beilstein's Handbuch unter »Isocinchomeronsäure« beide Säuren zusammengefasst worden sind.

Es erhielten nun Epstein und ich bei unseren Untersuchungen über synthetische Pyridinderivate eine Dicarbonsäure, welche sich zufolge ihrer Bildung³⁾ und ihres Zerfalls beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Picolinsäure⁴⁾ zweifellos als die α - α' -Dicarbonsäure des Pyridins zu erkennen gab, ausserdem aber auch alle wesentlichen Eigenschaften der Ramsay'schen Säure besass. Ueber dieselbe Säure hatten schon vor uns Ladenburg und Roth einige Mittheilungen gemacht⁵⁾, und sie ebenfalls für höchst wahrscheinlich identisch mit derselben zuerst von Dewar erhaltenen Säure angesehen⁶⁾.

Hierdurch waren Epstein und ich in ein Dilemma gerathen, aus dem wir, ohne in Widerspruch mit einer der Angaben von Weidel und Herzig zu gerathen, nicht herauskommen konnten. Wenn die Isocinchomeronsäure nach genannten Forschern mit der α -Pyridindicarbonsäure von Ramsay identisch ist, so ist sie ebenfalls das α - α' -Derivat, und dann ist die aus ihr erhaltene Nicotinsäure auf zufällige Verunreinigungen der Dicarbonsäure zurückzuführen. Oder, wenn die Nicotinsäure ein wesentliches Spaltungsproduct der Iso-

¹⁾ Wien. Monatsh. VI, 976.

²⁾ Wien. acad. Ber. 1879 III, 821.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, 32.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 1746.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 53.

⁶⁾ Während die Arbeit von Epstein sich im Drucke befand, erhielt ich durch die Güte des Hrn. Ladenburg weitere Angaben über seine $\alpha\alpha'$ -Derivate, aus denen ihre Identität mit den von uns erhaltenen viel sicherer hervorging, als dies nach der Darlegung von Epstein erscheinen musste. Da eine entsprechende Berichtigung damals nicht mehr angebracht werden konnte, so sei sie an dieser Stelle nachgetragen.

cinchomeronsäure ist, so kann die Identität der letzteren mit der Ramsay'schen Säure nicht aufrecht erhalten werden. Mit Rücksicht auf die Entschiedenheit der Identitätserklärung beider Forscher in ihrer ersten Mittheilung musste uns die erstere Annahme wahrscheinlicher erscheinen; wir haben uns in diesem Sinne vermuthungsweise ausgesprochen und unsere α - α' -Dicarbonsäure deshalb vorläufig als »synthetische« Isocinchomeronsäure bezeichnet.

Hierdurch veranlasst, erbringen Weidel und Herzig in einer oben bereits citirten zweiten Abhandlung über ihre Dicarbonsäure aus Thieröl in exactester Weise den absolut sicheren Beweis, dass eben diese Isocinchomeronsäure ein selbstständiges Individuum ist, und dass sie vollkommen glatt in Kohlendioxyd und Nicotinsäure zerfällt. Hiernach ist also die Isocinchomeronsäure jedesfalls ein β -Derivat und keinesfalls mit der α - α' -Dicarbonsäure identisch. Hiervon konnte ich mich übrigens auch schon durch einige mir von Hrn. Weidel nach Publication unserer betreffenden Arbeiten freundlichst übersandte Proben seiner Säure und ihres Kupfersalzes überzeugen; bei unmittelbarem Vergleich sind beide Säuren sehr wohl zu unterscheiden. Nicht deutlich geht dagegen aus berührter Abhandlung hervor, welche Stellung die beiden Forscher nunmehr bezüglich der Identitätsfrage einnehmen. Im Gegensatze zu ihrer ersten Abhandlung ist jetzt die Ramsay'sche α -Pyridindicarbonsäure »zu wenig scharf charakterisirt, als dass man sich mit Erfolg auf eine Identificirung einlassen könnte«. Auch sei es ihnen nicht so sehr auf die Identificirung angekommen, als vielmehr auf den Nachweis, dass Ramsay kein Picolin, sondern Lutidin oxydirt habe. Man wird uns zugeben, dass die betreffenden Aeusserungen genannter Herren in der ersten Mittheilung, wo z. B. auf S. 825 »die letzten Zweifel über die Identität beider Säuren beseitigt werden«, mit bestem Willen von einem Dritten nicht in obigem Sinne gedeutet werden konnten. Sodann suchen sie auch jetzt noch die Identität der Ramsay'schen Säure mit der Isocinchomeronsäure, jetzt allerdings unter Reserve, aufrecht zu erhalten, ohne jedoch neue, hierfür sprechende Thatsachen anzuführen. Dem gegenüber sei folgendes bemerkt. Nicht wegen des glatten Zerfalls in Kohlendioxyd und Pyridin bei der Schmelztemperatur oder allein wegen der Uebereinstimmung der Schmelzpunkte hat Epstein die Ramsay'sche Säure mit der α - α' -Säure identificirt; auf diese zwei gar nicht besonders betonten Punkte beschränken sich aber die Einwürfe der Herren Weidel und Herzig im Wesentlichen. Vielmehr fällt Folgendes ins Gewicht. Sowohl Ladenburg und Roth, als auch Epstein und ich beobachteten die schon von Ramsay beschriebenen äusserst zarten langen Nadeln, die sich beim Umkrystallisiren in eine dichtere Modification mikroskopischer Prismen verwandeln; hierin gleicht die Ramsay'sche Säure ebenso sehr der α - α' -Dicarbonsäure, als sie von der

nur in mikroskopisch kleinen Blättchen erhaltenen Isocinchomeronsäure abweicht.

Zink-, Kupfer- und Calciumsalz wurden ebenso ganz in den von Ramsay beschriebenen Formen erhalten; die Hauptgründe für die Identität liegen aber in dem vollständig congruenten Verhalten beider Säuren gegen Phosphorpentachlorid. Beide liefern hierbei Chloride von demselben Schmelz- und vor allem von demselben Siedepunkte. Hierin verhält sich die Isocinchomeronsäure entschieden anders. Weidel und Herzig haben hierbei, obgleich ihnen für die übrigen Versuche stets Gramme von Substanz zur Verfügung standen, nur in Spuren eine »chlorhaltige« Substanz vom Schmelzpunkt $57-59^{\circ}$ (früher 59.8°) erhalten. Eine Siedepunktsbestimmung derselben konnten sie nicht ausführen, da sie sich beim Destilliren fast vollständig zersetzte.

Nach dem allen müssen wir daran festhalten, dass die Ramsay'sche α -Pyridindicarbonsäure, mag sie vielleicht auch nicht vollständig rein gewesen sein, doch ein chemisches Individuum repräsentirt, und zufolge aller wesentlichen Eigenschaften mit der $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure übereinstimmt. Aehnlich haben sich auch Ladenburg und Roth ausgesprochen; in gleichem Maasse verliert natürlich die Identificirung derselben von Weidel und Herzig mit der $\alpha\beta'$ -Dicarbonsäure an Wahrscheinlichkeit. Hoffentlich erbringt Ramsay selbst, hierdurch veranlasst, den absolut sicheren Identitätsnachweis.

Ich stehe nicht an, meinem Bedauern selbst Ausdruck zu geben, dass ich nicht durch krystallographische Hilfsmethoden die Verschiedenheit der $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure von der Isocinchomeronsäure habe constatiren lassen; andererseits ist es aber — und hierüber gehen die Entdecker der Isocinchomeronsäure hinweg — mindestens eben so sehr zu bedauern, dass sie in ihrer ersten Publication die Identität derselben mit der Säure von Ramsay so bestimmt behauptet haben, dass aus dieser ersten unrichtigen Auffassung fast nothwendig eine zweite entspringen musste. Denn ohnedem hätten Epstein und ich aus darauf beschränkt, die letzterwähnte Säure einfach für $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure anzusprechen. — Im Uebrigen ist die Klärung dieser Verhältnisse durch die neueste, experimentell äusserst subtile Abhandlung genannter Herren mit Freude zu begrüßen, denn es wird durch sie im Verein mit der vorangehenden Arbeit der letzte tiefer gehende Widerspruch¹⁾

¹⁾ Dass die sicher sehr nahe beieinander liegenden Schmelzpunkte der $\alpha\beta$ -, $\alpha\beta'$ und $\alpha\alpha'$ -Säure nach Weidel's Beobachtung von der Art des Erhitzens etwas beeinflusst werden, wird gewiss einige hier noch bestehende Differenzen erklären. So z. B. haben Voigt und neuerdings auch Voges den Schmelz- resp. Zersetzungspunkt der $\alpha\gamma$ -Säure ($239-240^{\circ}$), ebenso Epstein und Engelmann der $\alpha\alpha'$ -Säure (236°) stets etwas höher gefunden, als Ladenburg und Roth, die den der ersteren wie Boettinger zu 235° , den der letzteren zu 226° bestimmt haben.

bezüglich der Isomerieverhältnisse der Pyridindicarbonsäuren gelöst. Wenn nach Weidel und Herzig die Isocinchomeronsäure entweder das $\alpha\beta'$ - oder das $\beta\beta'$ -Derivat ist, so ist sie nach Weiss mit der $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure keinesfalls identisch, — es bleibt daher für sie nur die $\alpha\beta'$ -Stellung der Carboxyle übrig, wofür Hr. Weiss übrigens in Kurzem auch den experimentellen Beweis erbringen wird. Die $\alpha\alpha'$ - und die $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure mit besonderem Namen zu belegen, wie dies Weidel für erstere wünscht, erscheint uns gerade nach der erreichten Ortsbestimmung der Carboxyle zum Stickstoff minder wesentlich; immerhin könnte man vielleicht die $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure als Dipicolinsäure, und die $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure analog als Dinicotinsäure bezeichnen. Jedenfalls ist also die Constitution der sechs Pyridindicarbonsäuren nunmehr endgiltig festgestellt:

$\alpha\beta$ -Säure = Chinolinsäure,	$\alpha\alpha'$ -Säure = Dipicolinsäure,
$\alpha\gamma$ - » = Lutidinsäure,	$\beta\beta'$ - » = Dinicotinsäure,
$\alpha\beta'$ - » = Isocinchomeronsäure,	$\beta\gamma$ - » = Cinchomeronsäure.

Zürich, den 4. Februar 1886.

66. R. Nietzki und Th. Benckiser: Zur Kenntniss der Krokonsäure und Leukonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.)

Die von Gmelin¹⁾ vor mehr als 60 Jahren aus den Nebenproducten der Kaliumbereitung dargestellte Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, gehörte bis jetzt noch immer zu den räthselhaften Erscheinungen in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen, obwohl durch die Arbeiten von Will²⁾ und namentlich von Lerch³⁾ die Kenntniss dieser Substanz wesentlich erweitert worden ist.

Wir haben kürzlich⁴⁾ gezeigt, dass die Krokonsäure durch alkalische Oxydation verschiedener sechsfach substituierter Benzolderivate, so des Hexaoxybenzols und der sich von diesem ableitende Oxychinone,

¹⁾ Handbuch der Chemie, 4. Auflage, V, 478.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 177.

³⁾ Wiener Akademieber. 45, 721.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 499 u. 1833.