

Schmelzpunkt von der Säure aus α -Naphthol. (Gef. C = 74.2 pCt., H = 4.6 pCt) Auch die Salze beider sind sich zum Verwechseln ähnlich. Nur das Natriumsalz zeichnet sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus; es scheidet sich aus der Lösung der Säure in heisser, verdünnter Natronlauge in bläulich fluorescirenden, glänzenden Nadeln ab, welche lufttrocken der Formel $C_{14}H_9O_2Na + 4H_2O$ entsprechen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	22.5	21.8	22.0 pCt.
Na	7.2	—	7.3 »

Das Methyl- β -naphtho- α -furfuran, $C_{12}H_7(CH_3)O$, geht bei trockener Destillation des mit Kalk gemischten, vorher verseiften Aethers anfangs ebenfalls als Oel über, erstarrt jedoch viel leichter und schmilzt dann erst bei 59°, bräunt sich ebenfalls an der Luft und verhält sich auch im übrigen gleich seinem Isomeren.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O$	Gefunden
C	85.7	85.6 pCt.
H	5.5	5.8 »

Die Uebereinstimmung in den Eigenschaften beider Reihen erstreckt sich bis auf ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure; auch die β -Derivate geben dieselbe empfindliche Farbenreaction, nur mit dem Unterschiede, dass die beim Erhitzen auftretende Färbung der des Indophenins gleicht, also rein blau ist.

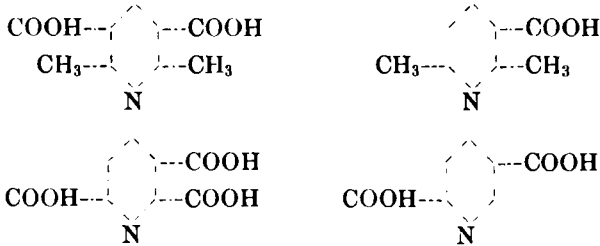
Zürich, 11. Mai 1886.

276. L. Weiss: Synthese der Isocinchomeronsäure.

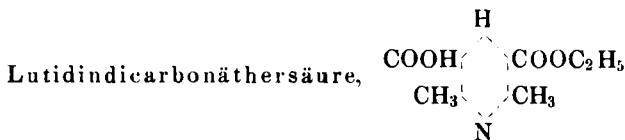
(Eingegangen am 13. Mai.)

Vor Kurzem haben Hr. Prof. A. Hantzsch und ich über die letzte der bisher noch unbekanntten Pyridindicarbonsäuren, über die als Dinicotinsäure bezeichnete $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure Mittheilung gemacht und bei dieser Gelegenheit bereits in Aussicht gestellt, die Constitution der Isocinchomeronsäure Weidel's, welche schon hiernach nur als $\alpha\beta'$ -Dicarbonsäure aufzufassen war, auch experimentell zu beweisen. Wurde zur Synthese der Dinicotinsäure symmetrische Lutidindicarbonsäure in $\alpha\alpha'\beta\beta'$ -Pyridintetracarbonsäure verwandelt, und diese durch Abspaltung der beiden $\alpha\alpha'$ -Carboxyle in die $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure übergeführt, so schien die Synthese der $\alpha\beta'$ -Dicarbonsäure auf ganz ähnliche Weise ausführ-

bar zu sein. Dieselbe Lutidindicarbonsäure resp. ihr Aether war zuerst in eine $\alpha\alpha'$ -Lutidin- β' -monocarbonsäure zu verwandeln und diese zu $\alpha\alpha'\beta'$ -Pyridinricarbonsäure zu oxydiren. Geling es nun, aus letzterer wieder 1 Molekül Kohlendioxyd abzuspalten, so musste davon aller Wahrscheinlichkeit nach das dem β' -Carboxyl benachbarte α' -Carboxyl betroffen werden und so $\alpha\beta'$ -Dicarbonsäure resultiren, welche sich als identisch mit der Isocinchomeronsäure erweisen musste. Ein Blick auf die beifolgenden Structurformeln verdeutlicht diese Umwandlungen:



Zuerst musste es sich also um die Gewinnung der Lutidinmonocarbonsäure aus dem Lutidindicarbonsäureäther handeln. Nach den Erfahrungen, welche bereits bei der Darstellung der entsprechenden Collidinmonocarbonsäure aus dem Dicarbonsäureäther gemacht wurden¹⁾, schien es am zweckmässigsten zu sein, auch den Lutidindicarbonsäureäther zuerst durch partielle Verseifung in den sauren Aether zu verwandeln, aus diesem durch Destillation den Aether der Monocarbonsäure und durch dessen Verseifung die Säure selbst zu gewinnen. Hat es sich aber auch gezeigt, dass es hier vortheilhafter ist, den Dicarbonsäureäther sogleich vollständig zu verseifen und die so erhaltene Dicarbonsäure durch trockene Destillation in die Monocarbonsäure überzuführen, so seien doch vorher die bei Gelegenheit des erst erwähnten Verfahrens isolirten Körper kurz beschrieben.



Lutidindicarbonsäureäther wird mit der entsprechenden Menge von alkoholischem Kali erst stehen gelassen, dann gekocht und zugleich der Alkohol möglichst abdestillirt. Auf Wasserzusatz fällt viel unveränderter Dicarbonsäureäther, von dem abfiltrirt wird. Es wird nun mit der, auf die angewendete Menge Kali berechneten Menge Salzsäure

¹⁾ Michael, Ann. Chem. Pharm. 225, 121.

versetzt und zur Trockene eingedampft. Absoluter Alkohol extrahirt die Aethersäure, während die zugleich gebildete Dicarbonsäure fast vollständig zurückbleibt. Der durch mehrmalige Umkrystallisation aus heissem Wasser gereinigte, saure Aether bildet feine, glänzende Nadeln, die sich in kaltem Wasser nur schwer lösen, kein Krystallwasser enthalten und bei 131° schmelzen.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N$		Gefunden
C	59.19	58.82 pCt.
H	5.82	5.86 »

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Aethersäure fällt aus Blei-, Silber-, Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalzen weisse, voluminöse resp. pulverige Niederschläge, aus Kupfersalzen ein hellblaues, undeutlich krystallinisches Salz, das beim Kochen der Flüssigkeit schmierig wird und beim Erkalten wieder erstarrt. Eisenoxydsalze erzeugen eine an der Luft gelb werdende Fällung. Eisenoxydsalze geben weder einen Niederschlag noch eine charakteristische Färbung. Kalk- und Barytsalze bleiben unverändert. Analysirt wurde nur die gut krystallisirende Verbindung mit Salzsäure.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{13}O_4N, HCl + 2H_2O$.

Es bildet kleine, glänzende Säulen, ist in Wasser sehr leicht löslich, aber luftbeständig und schmilzt schon bei 90° im Krystallwasser.

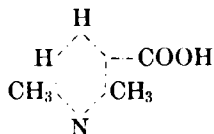
Berechnet		Gefunden
für $C_{11}H_{13}O_4N, HCl + 2H_2O$		
Cl	12.01	11.94 pCt.

Beim Erhitzen zeigt die Aethersäure das zu erwartende Verhalten. Die geschmolzene Substanz schäumt bei Steigerung der Temperatur unter Abgabe von Kohlensäure, ein Vorgang, der, einmal begonnen, nur noch durch gelindes Erwärmen vollendet zu werden braucht. Erhitzt man weiter bis zum Beginn des ruhigen Siedens, so entspricht der zu 32 pCt. gefundene Gewichtsverlust genügend dem für den Verlust von Kohlensäure berechneten von 32.7 pCt. Beim Destilliren geht der Lutidin monocarbonsäureäther als schwach gefärbtes Oel über, dessen Siedepunkt bei 240° zu liegen scheint, indessen nicht ganz genau bestimmt wurde. — Der Uebergang des sauren Aethers in den Monocarbonsäureäther verläuft zwar ziemlich glatt, nicht so aber die partielle Verseifung des Dicarbonsäureäthers. Derselbe wird hierbei zum grössten Theil einerseits in Dicarbonsäure verwandelt, andererseits bleibt eine entsprechende Menge Aether unangegriffen. Es wurde daher der schon oben angedeutete Weg eingeschlagen, die Dicarbonsäure direct in Monocarbonsäure zu verwandeln.

Aus dem vollständig verseiften Aether fällt durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure die Lutidindicarbonsäure nieder, indess als eine

in grösseren Mengen schlecht filtrirbare Masse. Man setzt daher am besten zu der Fällung concentrirte Salzsäure so lange zu, bis sich beim Erhitzen alles gelöst hat. Beim Erkalten erhält man alsdann die Säure in Form ihres schön krystallisirten und daher leicht zu isolirenden Chlorhydrates. Dasselbe verliert bei 160° alle Salzsäure. Die so gewonnene Lutidindicarbonsäure wurde nun in Portionen von circa 15 g in kleinen Retorten mit entsprechender Vorlage im Wasserstoffstrome erhitzt, wobei sie unter Aufschäumen schmilzt, während ein beim Erkalten erstarrendes Oel, die Monocarbonsäure, zugleich aber auch merkliche Mengen Lutidin übergehen. Man erhitzt wenig länger als bis die ganze Menge der Säure geschmolzen ist. Aus den übergegangenen Partien entfernt man das Lutidin durch Destillation mit Wasserdampf. Die wässrige Lösung wird stark eingeeengt und ein Theil der Monocarbonsäure durch Krystallisation gewonnen. Die nicht erstarrenden Mutterlaugen werden mit dem wässrigen Extract des Retortenrückstandes, nach dessen Entfärbung mit Thierkohle, vereinigt, und durch concentrirte Salzsäure in das salzsaure Salz verwandelt. Die reine

Lutidinmonocarbonsäure = $\alpha\alpha'$ -Dimethylnicotinsäure,



wird wegen ihrer ausserordentlichen Löslichkeit in Wasser ebenfalls am besten aus ihrem Chlorhydrate erhalten. Dasselbe wird mit Silberoxyd zersetzt, filtrirt, und das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt. Aus dem stark eingeeengten Filtrate krystallisirt die Säure langsam über Schwefelsäure in feinen Nadelchen aus. Die Lutidinmonocarbonsäure enthält zufolge der Analyse $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, wie die entsprechende Lutidindicarbonsäure¹⁾. Der Schmelzpunkt liegt bei 160°.

Ber. für $C_8H_{10}O_2N + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
C 60.00	60.20 pCt.
H 6.25	6.13 »

Die Salze sind meist gleich der Säure leicht löslich, so dass auch in neutraler Lösung die Salze der meisten Schwermetalle keine Fällungen geben; selbst Blei und Silbersalze werden nur in concentrirter Lösung gefällt. Analysirt wurden von den Salzen nur das

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, 51.

undentlich krystallinische, etwas lichtempfindliche Silbersalz, $C_7H_8NCOOAg$:

Ber. für $C_7H_8AgO_2N$	Gefunden
C 37.20	36.98 pCt.
H 3.10	3.21 »
Ag 41.86	42.3 »

Sodann auch noch die gut krystallisirenden Verbindungen mit Salzsäure und mit Platinchloridwasserstoff. Das bereits oben erwähnte salzsaure Salz, $C_8H_9O_2N \cdot HCl$, krystallisirt wasserfrei in kleinen Prismen, ist sehr leicht in Wasser löslich, aber luftbeständig. Bei höherer Temperatur giebt es Salzsäure ab, indem es sich zugleich langsam zersetzt.

Ber. für $C_8H_9O_2N, HCl$	Gefunden
Cl 18.93	18.61 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_9O_2N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist ebenfalls leicht löslich, bildet orangefarbene Nadeln und verliert sein Wasser bei 120° .

Berechnet	Gefunden
für $C_{16}H_{20}O_4N_2Cl_6Pt + 2H_2O$	
H_2O 4.81	5.17 pCt.
Pt 26.01	26.22 »



Die zu Pyridintricarbonsäure zu oxydirende Lutidinmonocarbon-säure wurde, weil ihre Reindarstellung wegen ihrer Leichtlöslichkeit in grösserem Maassstabe schwierig und verlustreich ist, stets in Form ihres besser krystallisirenden, salzsauren Salzes angewandt. Man löst dasselbe in Wasser, macht alkalisch und behandelt mit 4 Molekülen Kaliumpermanganat auf die übliche Weise auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung. Aus dem Filtrate vom Braunstein wurde zunächst die Salzsäure durch Silberoxyd entfernt, dann mit Essigsäure schwach angesäuert und in concentrirter Lösung mit Bleizucker gefällt, der entstandene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelblei eingedampft. Hierbei schieden sich zuerst fein verfilzte, schwer lösliche Nadeln ab, die aus einem unten zu besprechenden sauren Kalisalz bestehen; auch die kaum krystallisirbare Mutterlauge enthielt noch Kali. Sie wurde daher mit Ammoniak neutralisirt und durch das Silbersalz in der oben beschriebenen Weise nochmals gereinigt. Die nunmehr kalifreie Lösung

der Tricarbonsäure krystallisirt ebenfalls nur sehr schlecht. Durch vorsichtigen Zusatz von absolutem Alkohol zu dem längere Zeit über Schwefelsäure gestandenen Syrup erhält man einen Theil der Säure in Gestalt feiner Blättchen, die sehr leicht löslich, indess nicht zerfliesslich sind und zufolge der Analyse 2 Moleküle Wasser binden die sie auch über Schwefelsäure beibehalten.

Ber. für $C_5H_5O_6N + 2H_2O$		Gefunden
C	38.86	38.43 pCt.
H	3.64	4.06 »

Die Säure schmilzt etwas über 100^0 im Krystallwasser, über 130^0 beginnt sie unter Schäumen Kohlensäure abzugeben, bei 240^0 ist sie vollständig zersetzt. Auf dieses Verhalten wird unten ausführlich eingegangen werden.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure erzeugt in Silber-, Quecksilberoxydul-, Blei- und Zinnsalzen, aber auch in Calcium- und Barytsalzen, weisse, beim Kochen dichter werdende Fällungen, von denen aber die beiden erst erwähnten beim Kochen und am Licht sich schwärzen. Kupferacetat giebt erst nach längerem Kochen einen nicht krystallinischen, olivgrünen, Eisenchlorid einen gelblich-weissen Niederschlag. Eisenoxydulsalze eine carminrothe Färbung, die bald einen Stich in's gelbliche erhält.

Das neutrale Calciumsalz, $C_5H_2(COOca)_3N + 2H_2O$, fällt auf Zusatz von Chlorcalcium zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Tricarbonsäure beim Kochen als weisser, mikrokrySTALLINISCHER, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

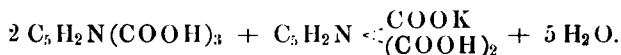
Es verliert bei 120^0 sein Krystallwasser.

Berechnet für $C_5H_2(COOca)_3N + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	11.84	12.13 pCt.
Ca	19.73	19.34 »

Das Bleisalz, $C_5H_2(COOpb)_3N + 2\frac{1}{2}H_2O$, ganz entsprechend dem Kalksalz, mit Bleiacetat gefällt, wird bei 130^0 wasserfrei.

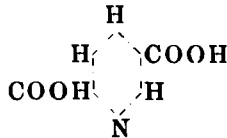
Berechnet für $C_5H_2(COOpb)_3N + 1\frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
H_2O	4.96	4.62 pCt.
Pb	56.8	57.2 »

Das bereits oben erwähnte, bei der Darstellung der Säure aus dem mit Schwefelwasserstoff zersetzten Bleiniederschlag sich zuerst abscheidende, in schönen Nadelchen krystallisirende Product besitzt zufolge seines, beim Umkrystallisiren constant bleibenden Kaligehaltes, die Zusammensetzung eines etwas complicirten sauren Kalisalzes von der Formel:



	Berechnet	Gefunden	
für $C_{24}H_{14}O_{18}KN + 5 H_2O$		I.	II.
H_2O	11.82	11.72	— pCt.
K	5.12	5.05	4.87 »

$\alpha\beta'$ -Pyridindicarbonsäure oder Isocinchomeronsäure,



Die Umwandlung der $\alpha\beta'$ -Tricarbonsäure in eine Dicarbonsäure konnte möglicher Weise in doppeltem Sinne verlaufen, sofern nämlich von den beiden in α -Stellung zum Stickstoff befindlichen Carboxylgruppen sowohl das dem β' -Carboxyl benachbarte, als α' bezeichnete, oder auch das dem ersteren gegenüberstehende, als α bezeichnete Carboxyl eliminiert werden konnten. Im ersteren Falle musste eine $\alpha\beta'$ -Dicarbonsäure resultieren, die sich als identisch mit der Weidel'schen Isocinchomeronsäure zu erweisen hätte, im letzteren Falle musste die $\alpha\beta$ -Dicarbonsäure oder Chinolinsäure erhalten werden. Thatsächlich tritt die schon a priori wahrscheinlichere erste Reaction ausschliesslich ein.

Es wurde bereits oben erwähnt, dass die reine Tricarbonsäure schon über 130° Kohlensäure abzuspalten beginnt und gegen 240° , also ungefähr bei dem Zersetzungsproduct der Isocinchomeronsäure, vollständig in Pyridin und Kohlensäure zerfällt.

Der Verfolgung des quantitativen Verlaufes dieses Processes an der freien Säure stand die Schwierigkeit im Wege, dass grössere Mengen derselben wegen ihrer ausserordentlichen Löslichkeit nur unter grossen Verlusten zu beschaffen gewesen wären. Es wurde daher das bereits oben erwähnte saure Kalisalz der Pyridintricarbonsäure dazu verwendet. Das Gewicht des anfangs rasch leichter werdenden Salzes blieb bei Temperaturen über 160° constant. Der Gewichtsverlust betrug bei dieser Temperatur 29 pCt., während unter Annahme, dass sämmtliches Wasser und 3 Kohlensäuremoleküle weggegangen seien, sich derselbe zu 29.17 berechnet.

Das in nur viel Wasser lösliche, etwas dunkle Salz wird durch Thierkohle entfärbt. Die beim Erkalten und Stehenlassen herausfallende mikrokrySTALLINISCHE Substanz wird nochmals aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, ist dann vollständig kalifrei, und stellt ein weisses, aus mikroskopisch kleinen Schüppchen bestehendes Pulver dar. Dasselbe enthält wie die Isocinchomeronsäure von Weidel unter gleichen Bedingungen ein Molekül Wasser, das bei 100° abgegeben wird.

Ber. für $C_7H_5O_4N + H_2O$	Gefunden
H_2O 9.72	9.79 pCt.

Die wasserfreie Säure schmilzt constant bei $236-237^\circ$, zersetzt sich darauf unter Kohlensäureabspaltung und ergab bei der Analyse die für eine Pyridindicarbonsäure berechneten Zahlen.

Ber. für $C_7H_5O_4N$	Gefunden
C 50.29	50.0 pCt.
H 2.99	3.31 »

Aus der Mutterlauge der aus obigem Kalisalz erhaltenen Säure kann das von Weidel beschriebene saure Kalisalz erhalten werden. Zur Gewinnung weiterer Mengen von Isocinchomeronsäure können auch mit Vortheil die nicht krystallisierenden Mutterlängen der Tricarbonsäure verwendet werden. Erhitzt man dieselben bis zu constantem Gewicht, so ist die Masse in Wasser schwer löslich geworden und vollständig in die $\alpha\beta'$ -Dicarbonsäure übergeführt worden, die wie oben ausgeführt, zu reinigen ist.

Stimmt schon Schmelzpunkt, Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse dieser synthetischen Säure genau mit denen der Isocinchomeronsäure von Weidel, so zeigt sie auch alle übrigen wesentlichen Reactionen mit Schwermetallsalzen; sie giebt mit Kupfersalzen den blauen unlöslichen Niederschlag und mit Eisenoxydulsalzen die gelbrothe Färbung. Der absolut sichere Beweis der Identität beider Säuren wurde schliesslich geliefert durch Darstellung des charakteristischen sauren Ammonsalzes. Obschon, entsprechend der geringen Menge der zu Gebote stehenden synthetischen Säure, nur kleine Krystallindividuen erhalten wurden, so zeigten sie doch deutlich die eigenthümliche Zwillingbildung, wie das aus der Säure von Weidel zum Vergleich dargestellte Salz.

Es ist also hiermit experimentell bestätigt, wie es nach unseren früheren Mittheilungen zu erwarten war, dass die Isocinchomeronsäure Weidel's die $\alpha\beta'$ -Pyridindicarbonsäure darstellt.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.