

nicht mit Bestimmtheit darüber aussprechen, sondern möchten uns Weiteres darüber vorbehalten, indem wir bemerken, dass die endgültige Entscheidung der Frage erst in einiger Zeit erfolgen kann, da der Eine von uns vorläufig an der Fortsetzung der Untersuchung verhindert ist.

**498. E. Dürkopf und M. Schlaugk: Zur Constitution des aus Propionaldehydammoniak und Paraldehyd gewonnenen Parvolins.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 14. August.)

In unserer letzten Mittheilung<sup>1)</sup> gaben wir die Beschreibung einer Pyridintricarbonsäure, welche durch Oxydation dieses Parvolins erhalten worden war. Es war uns nicht gelungen, die Säure mit einer der sechs Tricarbonsäuren sicher zu identificiren; am meisten Aehnlichkeit zeigte dieselbe mit der Carbodiniticotinsäure, welche von Julius Weber<sup>2)</sup> beschrieben worden ist. Eine wiederholte Untersuchung mit grösseren Mengen frischen Materials hatte das Ergebniss, dass die genannte Pyridintricarbonsäure wohl zweifellos als mit der Carbodiniticotinsäure identisch zu betrachten ist.

Hr. Julius Weber in Zürich übersandte eine Probe seiner Carbodiniticotinsäure, wofür wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen möchten; es konnte also ein directer Vergleich angestellt werden. Es zeigte sich nun, dass die beiden Säuren schon äusserlich in ihrer charakteristischen Form durchaus übereinstimmen; sie bilden harte, kugelige Krystallaggregate. Es sei jedoch erwähnt, dass auch andere Ausbildungsweisen beobachtet wurden; aus mässig verdünnter, wässriger Lösung schieden sich nach einiger Zeit auch einzelne kleine, gut ausgebildete Krystallindividuen aus, die vollkommen klar und farblos sind und einen sehr lebhaften Glanz zeigen, andererseits waren die einzelnen Individuen, welche die kugeligen Aggregate zusammensetzen, grösser und deutlicher ausgebildet. Aus einer concentrirten Lösung setzte sich die Säure als eine gleichmässige, dichte Krystallkruste am Boden des Gefässes ab.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 832.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 241, 11.

Vielfach wiederholte Schmelzpunktbestimmungen, bei welchen beide Säuren zu gleicher Zeit in demselben Apparat, also bei jedem Versuch unter genau denselben Bedingungen erhitzt wurden, ergaben, dass der Schmelzpunkt beider Säuren derselbe ist; sie schmelzen unter lebhaftem Aufschäumen, jedoch ergaben die einzelnen Bestimmungen abweichende Resultate; das Mittel aus den beobachteten Temperaturen ist  $315^{\circ}$ .

Alle Pyridintricarbonsäuren haben die Eigenschaft, beim Trocknen über  $100^{\circ}$ , nicht nur ihr Krystallwasser sondern auch zugleich eine Carboxylgruppe abzuspalten; die Temperatur, bei welcher diese Kohlensäureabspaltung vollständig ist, ist für jede dieser Säuren eine andere. Das Gewicht der Carbodinicotinsäure bleibt erst constant nach längerem Erhitzen auf  $150^{\circ}$ , sie giebt das  $\alpha$ -Carboxyl ab und verwandelt sich in Dinicotinsäure, nebenbei hat sie ihr Krystallwasser verloren.

0.7601 g Substanz, mehrere Stunden auf  $150-155^{\circ}$  erhitzt, verloren an Gewicht 0.2367 g.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$	
$2H_2O + CO_2$	32.34	31.14 pCt.

Diese Zahlen sowie die früher (l. c.) ausgeführte Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz sprechen dafür, in der Carbodinicotinsäure 2 Moleküle Krystallwasser anzunehmen, während nach Weber  $1\frac{1}{2}$  Moleküle vorhanden sind; der Gewichtsverlust durch Abspaltung von  $1\frac{1}{2}H_2O + CO_2$  beläuft sich auf 29.83 pCt.

Der Schmelzpunkt der zurückbleibenden Substanz stimmt genau überein mit dem der Tricarbonsäure, oder der Schmelzpunkt der Tricarbonsäure ist derjenige der bei der Abspaltung einer Carboxylgruppe zurückbleibenden Substanz, der Dinicotinsäure, einer zweibasischen Säure.

Dass wirklich eine zweibasische Säure entstanden war, beweisen die Zahlen, welche bei der Elementaranalyse erhalten wurden.

	Ber. für $C_5H_3N(COOH)_2$	Gefunden
C	50.29	50.42 pCt.
H	2.99	3.41 »

Es ist hiermit wohl der letzte Zweifel beseitigt, dass die durch Oxydation des Parvolins entstandene Tricarbonsäure mit der von Weber beschriebenen Carbodinicotinsäure identisch ist.