

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

III. Lutidin.

Von Dr. H. Weidel und J. Herzig.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1879.)

Die Untersuchung der Verbindungen, welche ihre Entstehung der trockenen Destillation thierischer Materien verdanken, die der Eine von uns mit dem Studium der Oxydationsproducte der Picoline begonnen hat, haben wir nun auch auf das Lutidin ausgedehnt und wir sind bereits in der Lage, über die Resultate, welche wir erhielten, indem wir diese Basis in analoger Weise wie die Picoline oxydirten, in vorliegender Abhandlung zu berichten.

Als Material zu unserer Arbeit dienten die zwischen 150 bis 170° C. constant siedenden basischen Öle, die von Pyrrol vollkommen befreit und getrocknet waren. Aus diesen suchten wir zunächst durch systematisches Fractioniren eine Basis vom Siedepunkte 155° C., der fast überall für das Lutidin angegeben ist, zu isoliren. Obgleich wir diese Operation unzählige Male vornahmen, konnten wir zu einem eigentlichen, constanten Siedepunkte nicht gelangen, denn die Menge der anfänglich zwischen 5°, später innerhalb 1° übergehenden Basen war fast immer gleich; nur um 156 und 165° C. destillirten merklich grössere Quantitäten. Trotzdem gaben nicht nur das Ausgangsproduct (150—170°), sondern auch die einzelnen Portionen nach dem Fractioniren bei der Analyse Zahlen, welche mit jenen, die für das Lutidin (C₇H₉N) berechnet sind, vollkommen übereinstimmen. Wir vereinigten daher Alles zwischen 150 — 160° und 160 — 170° abgehende zu zwei Fractionen. Dieselben gaben bei der Analyse:

- I. 0·1440 Grm. der zwischen 150—160° siedenden Basen gaben 0·4132 Grm. Kohlensäure und 0·1093 Grm. Wasser.
- II. 0·2120 Grm. der zwischen 160—170° siedenden Basen gaben 0·6095 Grm. Kohlensäure und 0·1603 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für C_7H_4N
C . . .	78·25	78·40	78·50
H . . .	8·43	8·40	8·41

Wir führten die Oxydation mit den Portionen getrennt aus, schicken aber gleich voraus, dass das qualitative absolut, das quantitative Ergebniss aber nahezu gleich war.

In beiden Fällen bilden sich als Hauptproducte zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_5NO_4$, woraus man folgern kann, dass in den zwischen 150 — 170° siedenden Basen zwei Lutidine vorhanden sind, welche durch Fractioniren nicht getrennt werden können.

Zur Darstellung der Oxydationsproducte sind wir nach mehrfachen Abänderungen der Versuchsbedingungen endlich bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

In eine Lösung von 300 Grm. übermangansäuren Kalis in $4\frac{1}{2}$ Liter Wasser, welche auf circa 60—70° C. erwärmt wurden, trugen wir 50 Grm. der Basis ein. Die Erscheinungen sind dieselben, wie sie schon beim Picolin beobachtet wurden, nur verläuft die Reaction noch etwas stürmischer, wesswegen man für eine gute Abkühlung Sorge tragen muss und keine der dort angegebenen Vorsichtsmassregeln unterlassen darf. Hat sich die Einwirkung gemässigt, was nach circa 30 Minuten der Fall zu sein pflegt, so wird die Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, bis alles Permanganat zerstört ist.

Nur eine höchst unbedeutende Menge von Lutidin entzieht sich der Oxydation und kann, nachdem die Flüssigkeit erkaltet und vom Braunstein abfiltrirt ist, durch Destillation wiedergewonnen werden. Die Menge des wiedererhaltenen Lutidins bei der Oxydation von 1 Kilo betrug 40 Grm.

Der Braunstein muss gut gewaschen, oftmals ausgekocht und endlich gepresst werden, da er äusserst hartnäckig die Kali-

salze der gebildeten Säuren zurückhält. Die vereinigten Filtrate werden hierauf unter Einleiten von Kohlensäure auf ein kleines Volum gebracht.

Hierauf wird in einem aliquoten Theil (30 CC.) die Menge des Kali bestimmt und danach die Flüssigkeit mit jener Menge einer genau titrirten Schwefelsäure versetzt, welche gerade hinreicht, alles Kali in neutrales schwefelsaures Kali umzuwandeln. Die Kalibestimmung muss ganz besonders sorgfältig ausgeführt werden, da sowohl ein geringer Überschuss als auch ein kleiner Abgang von Schwefelsäure zu bedeutenden Verlusten Veranlassung geben kann.

Nach dem Zusatze der Säure wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade so weit als es eben geht concentrirt, und wenn die Masse dick geworden, über freiem Feuer weiter eingedampft. Dabei darf jedoch das Thermometer, mit welchem man zweckmässig die Masse stets umrührt, 150° C. nicht übersteigen.

Während des Eindampfens verflüchtigt sich eine geringe Quantität Ameisensäure, die wir als solche aus einer Probe durch Destillation dargestellt und erkannt haben.

Wenn nach längerem Erhitzen das Thermometer 105° zeigt, so wird das Eindampfen unterbrochen und nach dem Erkalten der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft. Die vom schwefelsauren Kali getrennte Flüssigkeit wird nun abdestillirt und der Rest des Alkohols in flachen Schalen durch anhaltendes Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt.

Der so zurückbleibende Syrup enthält die gebildeten stickstoffhaltigen Oxydationsproducte, Oxalsäure und Spuren von schwefelsaurem Kali.

Vorerst wird die Oxalsäure entfernt. Zu diesem Behufe wird der Syrup in viel Wasser gelöst und dann in der Kochhitze äusserst vorsichtig so lange mit kohlensaurem Kalk versetzt, bis es in einer abfiltrirten Probe eben gelingt, Kalk nachzuweisen. Hierauf wird der abgeschiedene oxalsäure Kalk abfiltrirt.

Die Menge der bei der Oxydation sich bildenden Oxalsäure ist äusserst gering. Wir erhielten aus den Oxydationsproducten von 1 Kilo Lutidin nur circa 28 Grm. oxalsäuren Kalk.

Das von Oxalsäure freie, abermals erhitzte Filtrat wird nun so lange mit kohlensaurem Blei versetzt, als sich dieses noch mit

den Säuren umsetzt. Hiedurch entsteht ein unlösliches Bleisalz (A), welches nach dem Erkalten von der löslichen Bleiverbindung (B) getrennt wird.

Das unlösliche Bleisalz A wird nach dem Abfiltriren und sorgfältigen Auswaschen in sehr viel Wasser vertheilt und hierauf mit Schwefelwasserstoff in der Siedehitze zerlegt. Die vom abgeschiedenen Schwefelblei¹ filtrirte, stark sauer reagirende Lösung wird auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sich Krystalle zu bilden beginnen.

Lässt man nun die röthlich gefärbte Flüssigkeit durch einige Tage stehen, so ist eine namhafte Menge von Krystallen (C) abgeschieden, die, sobald keine Vermehrung derselben mehr eintritt, von dem dünnen Syrup (D) durch Absaugen getrennt werden. (D) liefert beim weiteren Eindampfen sowie beim längeren Stehen noch eine gewisse Menge von (C).

(C) besteht aus zwei Säuren, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser getrennt werden können. Werden die Krystalle nämlich mit grossen Quantitäten Wasser gekocht, so bleibt ein fast unlösliches Krystallpulver (E) zurück und kann durch Filtration von dem leicht löslichen Antheil (F) getrennt werden.

Die Krystalle (E), welche in Wasser fast unlöslich sind, werden aber von äusserst verdünnter Salzsäure beim Kochen gelöst und können daher durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle gereinigt werden. Um die Säure vollkommen rein zu erhalten, ist es nothwendig, sie 8—10mal aus verdünnter Salzsäure und zuletzt aus Wasser umzukrystallisiren. Erst dann erhält man bei der Analyse richtige Zahlen.

Ein Theil der Säure fällt aus der Lösung beim Abkühlen und längerem Stehen in kleinen, weissen Nadelchen, die oft zu harten Krusten verwachsen sind, nieder. Der letzte Rest der in

¹ Das Schwefelblei muss oftmals unter Einleiten von Schwefelwasserstoff mit Wasser ausgekocht werden, da dasselbe bedeutende Quantitäten der Säure zurückhält, welche durch blosses Auswaschen nicht zu gewinnen sind.

der Lösung gebliebenen Substanz kann durch weiteres Eindampfen gewonnen werden.

Die Säure (E) ist, wie wir vorausschieken wollen, isomer mit der Cinchomeronsäure¹ und trotz scheinbarer kleiner Abweichungen, entschieden identisch mit der von Devar² und später von Ramsay³ untersuchten Pyridindicarbonsäure. Wir wollen sie zum Unterschiede von den anderen sechs möglichen Pyridindicarbonsäuren mit dem Namen Isocinchomeronsäure bezeichnen.

Dieselbe stellt ein weisses glanzloses Pulver dar, welches aus mikroskopischen, zu Drusen verwachsenen Blättchen besteht. Sie ist in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol etc. nahezu unlöslich. Nur bei anhaltendem Kochen wird sie von Wasser und Alkohol in Lösung gebracht. Leicht löst sich die Isocinchomeronsäure nur dann, wenn dem kochenden Wasser einige Tropfen einer mineralischen Säure zugesetzt werden.

Für sich erhitzt, sublimirt eine unbedeutende Menge unzerst, bei höherer Temperatur beginnt sie zu schmelzen und zerstzt sich hiebei unter Gasentwicklung und Bildung eines weissen Sublimates, welches in dampfförmigen Zustande einen stechenden Geruch besitzt.

Der Schmelzpunkt der vollkommen reinen Säure liegt bei 236° C.

Eine wässrige Lösung der Isocinchomeronsäure wird sowohl durch Bleizucker als auch durch Bleiessig als weisses Pulver gefällt. Der Niederschlag, den ersteres Reagens hervorbringt, ist im Überschusse desselben, sowie auch in sehr viel Wasser löslich.

Salpetersaures Silber bringt einen weissen undeutlich krystallinischen Niederschlag hervor, der in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslich ist. Erhält man eine Lösung der Säure, welche mit essigsauerm Kupfer versetzt wurde, anhaltend im Sieden, so fällt allmähig ein undeutlich krystallinischer blau-

¹ Ber. d. kais. Akad. d. Wissenschaften, 1879, Mai-Heft.

² Zeitschrift für Chemie, 1871, pag. 116.

³ Phil. mag., 1877, 246.

violetter Niederschlag, der, einmal gebildet, selbst in grossen Quantitäten Wasser unlöslich ist.

Lösungen der Isocinchomeronsäure, sowie die ihrer Salze färben sich mit Eisenoxydulsalzen zusammengebracht röthlich-gelb und scheiden nach längerem Stehen einen braunen Niederschlag ab.

Der Geschmack der Isocinchomeronsäure ist anfangs etwas bitter, hinterher aber entschieden sauer.

Sie enthält Krystallwasser, welches bei 100° C. leicht und vollständig entweicht.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Säure ergaben:

- I. 0·2426 Grm. Substanz gaben 0·4488 Grm. Kohlensäure und 0·0647 „ Wasser.
- II. 0·3096 „ Substanz gaben 0·5701 Grm. Kohlensäure und 0·0869 „ Wasser.
- III. 0·2873 „ Substanz gaben 0·5265 Grm. Kohlensäure und 0·0820 „ Wasser.
- IV. 0·2826 „ Substanz gaben 22 CC. Stickstoff bei 25° C. und 745·7 Mm.
- V. 0·3138 Grm. Substanz gaben 24·4 Stickstoff bei 24·4° C. und 748·3 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V
C....	50·45	50·42	49·98	—	—
H....	2·91	3·11	3·16	—	—
N....	—	—	—	8·70	8·54

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_7H_5NO_4$, welche folgende Werthe erfordert:

$C_7H_5NO_4$	Gefunden im Mittel
C.... 50·29	50·28
H.... 2·99	3·06
N.... 8·48	8·62

Die Wasserbestimmungen zeigen, dass die Isocinchomeron-säure meist mit 1 Molekül, unter Umständen auch mit $1\frac{1}{2}$ Wasser krystallisirt.

Erstere Verbindung scheidet sich aus heissen wässrigen oder nur geringen Spuren von Salzsäure enthaltenden concentrirten Lösungen ab. Die Bestimmungen gaben:

- I. 0·3409 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0313 Grm. Wasser.
 II. 0·3486 „ „ „ „ 100° „ 0·0348 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_5NO_4 + H_2O$
H_2O	9·18	9·97	9·73

Die Verbindung mit $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser scheidet sich beim langsamen Verdunsten aus kalten verdünnten Lösungen der Säure ab. Sie verliert bei langem Liegen an der Luft das $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser.

Die Wasserbestimmung ergab

- 0·2825 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0399 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	14·12	13·91

Die Richtigkeit der gegebenen Formel wurde durch die Analyse folgender Salze geprüft.

Neutrales Kalisalz. Durch genaues Absättigen der Säure mit reinem Ätzkali und Eindampfen der Lösung erhält man dieses sehr leicht lösliche Salz in Form einer feinen, krystallinisch körnigen Ausscheidung, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurde.

Das Kalisalz ist in Alkohol fast unlöslich.

Die Analysen der bei 130° C. getrockneten Substanz ergaben:

- I. 0·4724 Grm. Substanz gaben 0·5985 Grm. Kohlensäure und 0·0590 „ Wasser.
 II. 0·4048 „ Substanz gaben 0·2856 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_7H_5K_2NO_4$
C....	34·33	—	34·56
H....	1·34	—	1·23
K....	—	31·68	32·09

Das Salz enthält ein Molekül Wasser, welche bei 120° C. entweicht.

0·5087 Grm. Substanz verloren bei 130° 0·0363 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5K_2NO_4 + H_2O$
H_2O	7·13	6·89

Saures Kalisalz. Wurde in der gewöhnlichen Weise, durch Neutralisiren einer bestimmten Quantität der Säure mit reinem Ätzkali und nachheriges Hinzufügen einer gleich grossen Menge freier Säure erhalten. Concentrirt man die Lösung, so fällt das Salz in Form feiner farbloser harter Nadeln aus, welche bisweilen zu Büscheln verwachsen sind. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem aber leicht löslich. In Alkohol ist sie unlöslich.

Die Analysen der bei 130° C. getrockneten Substanz ergaben:

- I. 0·5126 Grm. Substanz gaben 0·7662 Grm. Kohlensäure und 0·0971 „ Wasser.
- II. 0·5679 „ Substanz gaben 0·2396 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4KNO_4$
C....	40·77	—	40·97
H....	2·10	—	1·95
K....	—	18·91	19·02

Das lufttrockene Salz enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, welches beim Erhitzen auf 120° C. leicht entweicht.

0·4418 Grm. Substanz verloren bei 130° 0·0176 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KNO_4 + \frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O 3·97	4·20

Neutrales Ammonsalz. Wir haben diese Verbindung in der von Ramsay angegebenen Weise dargestellt. Es fällt aus einer wässerigen, concentrirten, mit Ammoniak übersättigten Lösung der Säure beim Zusatz von absolutem Alkohol in Form mikroskopischer, anscheinend prismatischer Nadeln aus. Die Verbindung ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, gibt schon unter 100° Ammoniak ab und verwandelt sich in das saure Ammonsalz. Sie ist krystallwasserfrei.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung ergab folgende Werthe: ¹

- I. 0·4917 Grm. Substanz gaben 0·7493 Grm. Kohlensäure und 0·2369 „ Wasser.
- II. 0·3642 „ Substanz gaben 0·3635 Grm. Platin, entsprechend 0·0626 „ Ammoniak.

In 100 Theilen:

I	II	Berechnet für $C_7H_3(NH_4)_2NO_4$
C 41·54	—	41·79
H 5·35	—	5·47
NH ₃ . . —	17·19	16·91

Saures Ammonsalz. Wird das beschriebene Ammonsalz solange im Wasserbade erhitzt, bis das Gewicht constant bleibt, so verliert dasselbe ein Molekül Ammoniak und man erhält nach dem Umkrystallisiren das saure Ammonsalz in prächtigen, zu Drusen vereinigten Prismen, welche ein Molekül Wasser enthalten.

Das Salz löst sich schwer in kaltem, leicht aber in warmem Wasser auf.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung gab:

- I. 0·2851 Grm. Substanz gaben 0·4802 Grm. Kohlensäure und 0·1122 „ Wasser.

¹ Eine directe Bestimmung des gesammten Stickstoffes ist, da das Salz beim Überleiten von CO₂ zersetzt und ein Theil des gebildeten kohlen-sauren Ammons sich verflüchtigt, nicht ausführbar.

II. 0.2472 Grm. Substanz gaben 33.1 CC. Stickstoff bei 18° C. und 758.6 Mm.

In 100 Theilen:

I	II	Berechnet für $C_7H_4(NH_4)NO_4$
C....45.93	—	45.64
H.... 4.44	—	4.34
N.... —	15.44	15.30

Die Wasserbestimmung ergab:

0.3440 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0.0321 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_7H_4(NH_4)NO_4 + H_2O$
H_2O9.33	8.91

Herr Dr. Brezina hatte die Güte, die krystallographische Bestimmung dieses Salzes zu übernehmen und theilt uns diesbezüglich Folgendes mit.

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $a : b : c = 0.5824 : 1 : 0.3710$.

$\alpha = YZ = 90^\circ 11'$; $\beta = ZX = 90^\circ 1'$; $\gamma = XY = 95^\circ 15'$.

Flächen: a (100), b (010), d (101), n (210) m (110), p ($\bar{1}\bar{1}1$).

Fig. 2.

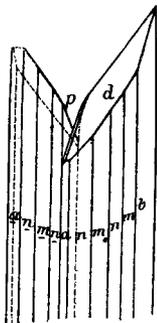
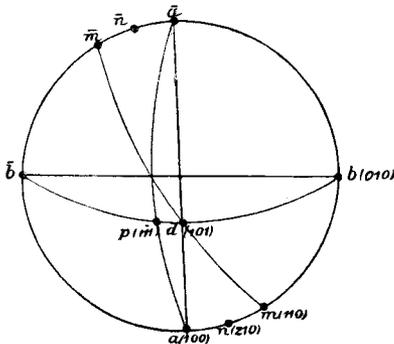


Fig. 1.



Winkel:

		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
<i>a b</i>	100 . 010	84° 46'	—	—	—
<i>a m</i>	100 . 110	28 51	—	—	—
<i>a</i>	100 . 210	15 52	15° 36'	3	9'
<i>b m</i>	010 . 110	—	55 55	3	16
<i>b n</i>	010 . 210	68 54	69 18	4	28
<i>m n</i>	110 . 210	15 58	13 17	3	24
<i>a \bar{b}</i>	100 . 0 $\bar{1}$ 0	—	95 14	7	48
<i>b c</i>	010 . 001	89 55	—	—	—
<i>c a</i>	001 . 100	89 58	—	—	—
<i>c d</i>	001 . 101	32 36	—	—	—
<i>d a</i>	101 . 100	57 22	57 5	3	25
<i>d {d}</i>	101 {101}	—	65 16	1	—
<i>m d</i>	110 . 101	61 44	62 1	2	17
<i>b d</i>	010 . 101	—	87 2	7	13
<i>b p</i>	010 . 1 $\bar{1}$ 1	104 52	105 23	1	—
<i>d p</i>	101 . 1 $\bar{1}$ 1	—	17 40	1	—

Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

Alle Krystalle sind Juxtapositionszwillinge nach (001); die Verticalzone wird beherrscht durch Oscillation von *m* und *n* — in Fig. 2 nur auf der Vorderseite ausgeführt, rückwärts als eine Fläche gezeichnet; auf dieser Oscillationsfläche (*mn*) bilden die Auslöschungsrichtungen Winkel von beiläufig

8° und 82° mit der Kante zu (010),
 85° „ 5° „ „ „ „ (101).

Neutrales Kalksalz. Man erhält diese Verbindung sowohl mit, als auch ohne Krystallwasser. Erstere scheidet sich in Form kreideweisser, glanzloser, zu Krusten verwachsener Krystallwarzen aus, wenn man eine verdünnte Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Chlorcalcium versetzt und dann einige Zeit sich selbst überlässt. Verwendet man eine concentrirte Lösung, so tritt sofort Ausscheidung eines undeutlich krystallinischen Niederschlages ein.

Das so erhaltene Kalksalz enthält 2 Moleküle Krystallwasser. Es ist sehr schwer ganz wasserfrei zu erhalten und verliert die letzten Spuren des Wassers erst bei 205—210° C.

Die Analyse des bei 210° C. getrockneten Salzes ergab:

- I. 0.4148 Grm. Substanz gaben 0.1137 Grm. Kalk.
 II. 0.3702 „ „ „ 0.2470 „ schwefelsauren Kalk.
 III. 0.3466 Grm. Substanz gaben 0.5171 Grm. Kohlensäure und 0.0538 „ Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
C. . . .	—	—	40.65	40.97
H. . . .	—	—	1.72	1.46
Ca. . .	19.57	19.63	—	19.51

Die Wasserbestimmung ergab:

0.4163 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0.0637 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4 + 2H_2O$
H_2O	15.30	14.94

Das wasserfreie Salz scheidet sich aus Lösungen des Kalksalzes in der Wärme in feinen, atlasglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab und kann aus den Mutterlaugen des vorigen durch weiteres Eindampfen gewonnen werden. Es ist, einmal gebildet, nur schwer in Wasser löslich.

Die Kalkbestimmung ergab:

0.3858 Grm. Substanz gaben 0.1046 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
Ca	19·36	19·51

Das wasserfreie Kalksalz ist nach der Beschreibung mit dem von Ramsay dargestellten vollkommen identisch.

Saures Kalksalz. Scheidet sich in Form kurzer, zugespitzter mikroskopischer Prismen aus, wenn man eine concentrirte Lösung des sauren Ammonsalzes mit Chlorcalcium versetzt, unter der Luftpumpe langsam verdunsten lässt. Das saure Kalksalz enthält Krystallwasser und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in kochendem aber bedeutend leichter löslich. Für die Analyse wurde die Verbindung bei $160^\circ C.$ getrocknet. Die Kalkbestimmung ergab:

0·4269 Grm. Substanz gaben 0·0662 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4$
Ca	11·07	10·75

Die Wasserbestimmung lieferte:

0·4878 Grm. Substanz verloren bei $160^\circ C.$ 0·0609 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	12·62	12·48

Neutrales Magnesiumsalz. Durch Absättigen der Säure mit kohlensaurer Magnesia und Concentriren der Lösung, scheidet sich diese ziemlich schwer lösliche Verbindung in kreideweissen Drusen, welche aus haarfeinen Nadelchen bestehen, ab.

Die Verbindung enthält Krystallwasser, welches erst bei sehr hoher Temperatur vollkommen entweicht.

Die Analyse des bei $190^\circ C.$ getrockneten Salzes ergab:

0·3750 Grm. Substanz gaben 0·0776 Grm. Magnesia.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3MgNO_4$
Mg	12·42	12·69

Die lufttrockene Substanz enthält 5 Moleküle Wasser, wie folgende Wasserbestimmung zeigt.

0·2714 Grm. Substanz verloren bei 190° C. 0·0878 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_7H_3MgNO_4 + 5H_2O$
$H_2O \dots 32\cdot35$	$32\cdot25$

Neutrales Kupfersalz. Wird eine verdünnte, siedende Lösung der Isocinchomeronsäure mit essigsaurem Kupfer versetzt, so entsteht beim weiteren Erwärmen ein lichtblaues, in grösseren Mengen blauviolett erscheinendes, undeutlich krystallinisches Kupfersalz, welches, einmal ausgeschieden, in Wasser unlöslich ist.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches erst bei 210° C. im Kohlensäurestrom entweicht.

Beim Trocknen wird die Verbindung hellgrün.

Die Analyse ergab:

0·3382 Grm. Substanz gaben 0·4466 Grm. Kohlensäure, 0·0480 Grm. Wasser und 0·1179 Grm. Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CuNO_4$
C . . . 36·31	36·78
H . . . 1·57	1·31
Cu . . . 27·82	27·84

Die Wasserbestimmung erwies für das lufttrockene Salz 1 Molekül Krystallwasser.

0·3708 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0·0280 Grm. Wasser.

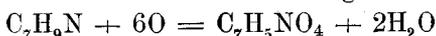
In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CuNO_4 + H_2O$
$H_2O \dots 7\cdot55$	$7\cdot30$

Wird das Kupfersalz bei 190° C. getrocknet, so hält es noch $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser zurück.

Nach den bisher mitgetheilten analytischen Bestimmungen ist die Isocinchomeronsäure als eine zweibasische, nach der Formel $C_5H_3N \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \right.$ zusammengesetzte Säure zu betrachten,

welche aus dem Lutidin nach der Gleichung



entstanden sein dürfte. Wie die folgenden Reactionen bis zur Evidenz beweisen, ist die Isocinchomeronsäure als Pyridindicarbonsäure zu betrachten.

Trockene Destillation mit Kalk.

Ramsay ¹ hebt hervor, dass seine aus dem Picolin erhaltene Pyridindicarbonsäure für sich oder mit Ätznatron erhitzt, in Pyridin und Kohlensäure zerfällt. Da für diese Angaben die analytischen Belege fehlen, so haben wir diesen Versuch mit unserer Säure wiederholt. Es bildet sich nun, wie zu erwarten war, in der That fast die theoretische Menge Pyridin, wenn man das Kalksalz mit überschüssigem Kalk der trockenen Destillation unterwirft. Die Destillation, die Ausscheidung und Reinigung des gebildeten Pyridins wurde in ganz analoger Weise durchgeführt, wie sie der Eine von uns bereits gelegentlich der Untersuchung des Picolins ² beschrieben hat.

Die gereinigte Basis besass den Siedepunkt 117° C., hatte alle Eigenschaften des Pyridins und gab, der Analyse unterworfen, Zahlen, welche mit den für Pyridin berechneten vollkommen übereinstimmen.

0.1986 Grm. Substanz gaben 0.5513 Grm. Kohlensäure und 0.1146 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₅ N
C....75.75	75.96
H.... 6.40	6.33

Ebenso lieferte ein aus der Basis dargestelltes Platindoppelsalz den entsprechenden Platingehalt:

0.5281 Grm. Substanz gaben 0.1821 Grm. Platin.

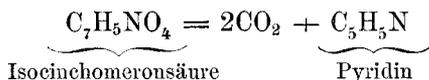
In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₅ NHCl+ptCl ₂
Pt....34.42	34.60

¹ Phil. mag. 1877, pag.

² Ber. d. kais. Akad. d. Wissensch., 1879, Mai-Heft.

Nicotinsäure und Picolinsäure spalten sich viel glatter mit Natriumhydroxyd als mit Kalk; bei der Isocinchomeronsäure ist dies nicht der Fall, denn bei einem Versuche mit Natriumhydroxyd wurden nur Spuren von Pyridin erhalten, während hauptsächlich Ammoniak und eine stickstofffreie Verbindung gebildet wurde, deren Natur jedoch nicht ermittelt werden konnte. Der Ausbeute zufolge kann die Zersetzungsgleichung



aufgestellt werden, denn wir erhielten aus 10 Grm. Säure 3.9 Grm. reines Pyridin, während die Gleichung 4.7 Grm. Basis verlangt.

Zerfall der Isocinchomeronsäure bei höherer Temperatur.

Erhitzt man Isocinchomeronsäure etwas über ihren Schmelzpunkt, so tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, es sublimirt eine Substanz in feinen Krystallen unter spurenweiser Bildung von Pyridin, welche in Wasser leicht löslich sind und nicht mehr die Eigenschaften der ursprünglichen Säure besitzen.

Zur Darstellung dieses Körpers haben wir 8 Grm. der getrockneten Isocinchomeronsäure in einem kleinen Retörtchen, welches mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung war, auf 245° C. erhitzt. Bei Beginn der Gasentwicklung wurde ein schwacher Wasserstoffstrom durchgeleitet und nun destillirt allmählig das Zersetzungsproduct ab, welches sich im Retortenhals condensirt, während nur ein sehr kleiner Theil der angewendeten Säure sich tiefer zersetzt und als braunschwarze, nicht flüchtige Masse zurückbleibt.

Das Sublimationsproduct wurde, um es vom Pyridin, welches ihm anhaftet, zu befreien, in Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und gekocht. Hat die Flüssigkeit wieder eine neutrale Reaction angenommen, so wird sie mit essigsäurem Kupfer in der Siedhitze gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelkupfer braucht nur mit Thierkohle etwas entfärbt und weiter concentrirt zu werden, um nach dem Erkalten die Säure in kleinen, feinen

Nadeln oder Drusen abzusecheiden. Die Substanz ist krystallwasserfrei, sublimirt und gibt nach dem Trocknen unter der Luftpumpe bei der Analyse Zahlen, welche mit jenen, die für eine Pyridinmonocarbonsäure ($C_6H_5NO_2$) berechnet sind, vollkommen übereinstimmen.

- I. 0.2929 Grm. Substanz gaben 0.6300 Grm. Kohlensäure und 0.1075 „ Wasser.
 II. 0.2899 „ Substanz gaben 29.5 CC. Stickstoff bei 23° C. 747.1 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C. . . .	58.65	—	58.53
H. . . .	4.07	—	4.06
N. . . .	—	11.27	11.38

Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 229—230° C. Die Säure muss daher als Nicotinsäure (Schpt. 228° C.) angesprochen werden, worauf auch die übrigen Eigenschaften und ganz besonders die Identität der Platindoppelverbindung hinweisen.

Eine Platinbestimmung gab:

- I. 0.6300 Grm. Substanz gaben 0.1880 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2 + HCl + PtCl_2$
Pt. . . .	29.83	29.98

Die Wasserbestimmung lieferte folgende Zahlen:

- 0.6661 Grm. Substanz verloren bei 110° C. 0.361 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2 + HCl + PtCl_2 + H_2O$
H_2O	5.42	5.18

Ein von Herrn Dr. Brezina durchgeführter krystallographischer Vergleich bestätigte die Identität dieser Verbindung mit der Platindoppelverbindung der Nicotinsäure. Er schreibt hierüber:

Ziemlich grosse, schlecht ausgebildete Krystalle, übereinstimmend mit den von Ditscheiner (Annal. d. Chem. u. Pharm.

Bd. 165, S. 328) gemessenen. Monoklin. $a : b : c = 1.6233 : 1 : 1.8251$; $\beta = 106^\circ 5'$.

Flächen		Ditscheiner Rechnung	Ditscheiner Messung	Brezina Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
$a c$	100.001	73° 55'	73° 40'	75° 5'	8	1° 7'
$\bar{a} p$	100.111	67 7	—	67 11	14	33
$c p$	001.111	71 20	71 20	70 52	14	40
$p p'$	111.111	72 28	—	72 49	7	46

Ausserdem wurden die noch vorhandenen Krystalle, welche Ditscheiner gemessen, sowie die neuerhaltenen optisch untersucht, wodurch ebenfalls die Identität hervorgeht.

Ditscheiners Krystalle (100) ($\alpha \zeta$) = $64^\circ 15'$

Neue „ (100) ($\alpha \zeta$) = $65^\circ 0'$.

Axenebene in beiden zur Symmetrieebene senkrecht; auf Platten parallel der Symmetrieebene und in einer Richtung, welche zu ihr senkrecht, um 8° bis 10° näher gegen (100) liegt, sind die Axen sichtbar.

Ramsay beschreibt, wie schon erwähnt wurde, unter dem Namen Pyridendicarbonsäure eine bei der Oxydation des Picolins entstehende Säure, welche den Schmelzpunkt 237.5 , eine tiefrothe Eisenreaction und süssen Geschmack besitzt.

Unserer Säure kommt der Schmelzpunkt 236.5 zu und es ist daher wohl nicht zu zweifeln, dass die beiden Säuren identisch sind, zumal auch Ramsay's Säure gewiss nur aus dem Lutidin entstanden sein kann, da doch der Eine von uns vor Kurzem gezeigt hat, dass bei der Oxydation der Basen von der Zusammensetzung des Picolins nur Pyridinmonocarbonsäuren gebildet werden und Ramsay's Ausgangsproduct leicht Lutidin enthalten haben kann.

Dass Ramsay wirklich Lutidin in Händen hatte, geht ferner daraus hervor, dass er auch die später zu besprechende Lutidin-

säure erhielt, von welcher er seine Pyridendicarbonsäure nicht vollständig zu trennen vermochte. Er schreibt, pag. 250 seiner Abhandlung: „Die Mutterlauge der Dicarboxypyridensäure setzten bei wiederholter fractionirter Krystallisation aus Alkohol sehr gut ausgebildete rhombische Krystalle ab.“ Die Säure besitzt nach seinen Angaben einen Schmelzpunkt von $216.5\text{--}217^\circ$ und liefert mit Ferrosalzen eine gelbrothe Färbung.

Die Folge davon, dass Ramsay seine Säure nicht vollkommen von der Lutidinsäure zu trennen wusste, ist, dass sich seine Angaben bald auf die eine, bald auf die andere Säure beziehen. So kommt die tiefrothe Eisenreaction nicht der Isocinchomeronsäure zu, sondern sie besitzt dieselbe nur dann, wenn sie nicht vollkommen rein ist. Eine Trennung derselben aber von den letzten Spuren der Lutidinsäure, die in der That eine sehr empfindliche tiefrothe Eisenreaction besitzt, ist nur durch öfteres Umkrystallisiren zu bewerkstelligen.

Eine eigentliche Differenz besteht nur im Geschmack, der nach Ramsay süß sein soll, während die Isocinchomeronsäure einen anfänglich bitteren, später aber sauren Geschmack besitzt. Aber auch diese Differenz kommt vielleicht daher, dass Ramsay eine Lösung der Säure auf diese Eigenschaft geprüft hat. Wie wir uns nämlich überzeugen konnten, besitzen sehr verdünnte wässrige Lösungen der Isocinchomeronsäure etwas süßlichen Geschmack.

Die letzten Zweifel über die Identität beider Säuren werden aber durch den Schmelzpunkt eines aus der Isocinchomeronsäure hergestellten Chlorids beseitigt. Zur Darstellung verfahren wir ganz in der von Ramsay angegebenen Weise und erhielten einen Körper, der in seinen Eigenschaften dem von ihm beschriebenen Chloride der Dicarboxypyridensäure gleich war und den Schmelzpunkt 59.8° C. besass. (Ramsay gibt hiefür den Schmelzpunkt $60.5\text{--}61^\circ$ an.)

Zur Darstellung der mit Eisenoxydulsalzen blutroth reagirenden Säure dient die bereits erwähnte Lösung (F). Dieselbe scheidet beim längeren Stehen noch eine kleine Menge von Isocinchomeronsäure ab. Um aus der dann erhaltenen Lösung die Säure rein darzustellen, verfahren wir in folgender Weise.

Nachdem die noch abgeschiedene Isocinchomeronsäure entfernt ist, wird die Flüssigkeit nochmals in der schon angegebenen Weise mit kohlensaurem Blei gesättigt. Diese Behandlungsweise hat den Zweck, jene Menge der löslichen Bleisalze (B), welche bei der ersten Fällung mechanisch mitgerissen wurden, zu eliminiren.

Der Bleiniederschlag gibt nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und dem Eindampfen eine Säure, die wir, wie schon erwähnt,

Lutidinsäure

nennen wollen, in fast weissen Nadeln, die einigemal aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt werden müssen, um vollkommen rein zu sein.

So dargestellt, bildet sie eine aus weissen, kreidigen mikroskopischen Nadeln bestehende Masse, welche in kaltem Wasser ziemlich, in warmem aber sehr leicht löslich ist; auch Alkohol löst sie beim Erwärmen reichlich auf. In Äther dagegen ist die Lutidinsäure fast unlöslich; ebenso verhält sie sich gegen Benzol, Schwefelkohlenstoff etc.

Beim Erhitzen für sich zeigt die Säure ähnliche Erscheinungen wie die Isocinchomeronsäure.

Der Schmelzpunkt ¹ der Säure, wenn sie ganz rein ist, liegt bei 219.3° C. (uncorr.).

Lösungen der Säure oder ihrer neutralen Salze werden durch Bleizucker und Bleiessig weiss gefällt. Der Niederschlag ist selbst in bedeutenden Quantitäten Wasser kaum löslich. Auch wird er durch einen Überschuss des Fällungsmittels nicht in Lösung gebracht.

Salpetersaures Silber fällt die Säure flockig-weiss und der Niederschlag ist sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak leicht löslich.

Eine mässig concentrirte Lösung der Säure, wird durch Kupferacetat lichtblau und flockig gefällt. Der Niederschlag wird beim Stehen oder Erwärmen pulverig und zeigt dann eine undeutlich krystallinische Structur.

¹ Der Schmelzpunkt einer nicht absolut reinen Säure wird immer um einige Grade zu nieder gefunden. Nicht ganz reine Präparate zeigen gewöhnlich den Schmelzpunkt 217° C, denselben gibt auch Ramsay für die neben Dicarboxyridensäure entstehende Substanz an.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Säure gegen Eisenoxydulsalze. Die Lösung der Säure nimmt beim Hinzufügen einer Eisenvitriolsolution eine intensiv rothe Färbung an, die der, welche von Rhodanverbindungen in Ferridsalzen hervorgebracht wird, in der Farbe sehr ähnlich sieht. Die Reaction ist ausserordentlich empfindlich und tritt noch bei sehr grosser Verdünnung ein. Lässt man die zusammengebrachten Lösungen stehen, so scheidet sich nach einiger Zeit aus der blutrothen Flüssigkeit ein braunrother, undeutlich krystallinischer Niederschlag ab.

Die Lutidinsäure besitzt einen stark bitteren und widerlichen Geschmack.

Sie enthält Krystallwasser, welches schon im Wasserbade entweicht.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergaben folgende Resultate:

- I. 0.3132 Grm. Substanz gaben 0.5758 Grm. Kohlensäure und 0.0859 „ Wasser.
- II. 0.2806 „ Substanz gaben 0.5161 Grm. Kohlensäure und 0.0779 „ Wasser.
- III. 0.2717 „ Substanz gaben 0.5011 Grm. Kohlensäure und 0.0793 „ Wasser.
- IV. 0.2991 „ Substanz gaben 22.6 CC. Stickstoff bei 21.1° C. und 752 Mm.
- V. 0.3002 Grm. Substanz gaben 22.8 CC. Stickstoff bei 20.1° C. und 751.2 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V
C....	50.13	50.16	50.29	—	—
H....	3.04	3.08	3.24	—	—
H....	—	—	—	8.50	8.58

Diese Zahlen stimmen mit jenen, welche für eine Pyridin-dicarbonensäure berechnet sind, vollkommen überein:

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5NO_4$	Gefunden im Mittel
C....	50.29	50.19
H....	2.99	3.12
N....	8.48	8.54

Wir erhielten die Lutidinsäure stets nur mit 1 Molekül Wasser krystallisirt, welches sie weder beim Liegen an der Luft noch unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, sondern erst bei 100° C. verliert:

- I. 0·3113 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0307 Grm. Wasser.
 II. 0·3311 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0325 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_5NO_4 + H_2O$
H_2O	9·86	9·80	9·73

Durch die Untersuchung folgender Salze wurde die Richtigkeit der oben gegebenen Formel sichergestellt.

Neutrales Kalisalz. Dasselbe bildet eine äusserst hygroskopische in Nadeln krystallisirende Masse, die sich aber schwierig rein erhalten lässt und sich in Folge dessen zur Analyse nicht eignet.

Saures Kalisalz. Wurde in der gewöhnlichen schon vorhin erwähnten Weise dargestellt. Es krystallisirt aus der mässig concentrirten Lösung beim langen Stehen in harten, zu Krusten vereinigten Krystallwarzen. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol aber nahezu unlöslich.

Es enthält Krystallwasser, welches bei 120° C. entweicht. Die Analyse ergab:

- I. 0·5088 Grm. Substanz gaben 0·7695 Grm. Kohlensäure und 0·1040 „ Wasser.
 II. 0·5797 „ Substanz gaben 0·2418 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4KNO_4$
C	41·22	—	40·97
H	2·27	—	1·95
K	—	18·69	19·02

Die Wasserbestimmung ergab:

- 0·6072 Grm. Substanz verloren bei 120° C. 0·0275 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KNO_4 + \frac{1}{2}H_2O$
H_2O	4·52	4·20

Neutrales Ammonsalz. Wird wie das der Isocinchomeronsäure dargestellt, welchem es auch sehr ähnlich ist. Das Salz bildet ein weisses, sehr hygroskopisches Krystallmehl, welches aus rundlichen Körnern besteht, die aus feinen, radial angeordneten mikroskopischen Nadeln zusammengesetzt sind.

Es ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol löslicher als das der Isocinchomeronsäure.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung ergab:

- I. 0·4071 Grm. Substanz gaben 0·6219 Grm. Kohlensäure und 0·1957 „ Wasser.
 II. 0·3792 „ Substanz gaben 0·3756 Grm. Platin, entsprechend 0·0646 Grm. Ammoniak.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C^7H^3(NH_4)_2NO_4$
C	41·67	—	41·79
H	5·34	—	5·47
NH_3 ..	—	17·04	16·91

Saures Ammonsalz. Das neutrale Ammonsalz dieser Säure verliert beim Erhitzen auf $100^\circ C.$, ein Molekül Ammoniak. Wir haben daher diese Verbindung auf demselben Wege erhalten können, wie das saure Ammonsalz der Isocinchomeronsäure.

Es unterscheidet sich von diesem durch seine grössere Löslichkeit in Wasser; auch kann es nicht in grösseren Krystallen, sondern nur in mikroskopischen, farblosen, hygroskopischen Nadeln erhalten werden, wenn eine wässrige Lösung des Salzes unter einer Glocke über Schwefelsäure eindunstet.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

- I. 0·2385 Grm. Substanz gaben 0·3987 Grm. Kohlensäure und 0·0952 „ Wasser.
 II. 0·2715 „ Substanz gaben 37·5 CC. Stickstoff bei $22^\circ C.$ und 750·4 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_4(NH_2)NO_4$
C....	45·54	—	45·64
H....	4·43	—	4·34
N....	—	15·44	15·30

Das lufttrockene Salz enthält ein Molekül Krystallwasser wie die Bestimmung zeigt:

0·3488 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0307 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4(NH_2)NO_4 + H_2O$
H ₂ O....	8·80	8·91

Neutrales Calciumsalz. Auch hier erhält man das Salz mit verschiedenem Wassergehalt, wenn man so verfährt, wie wir es bei dem Kalksalz der Isocinchomeronsäure bereits beschrieben haben.

In der Kälte fällt ein weisses, glanzloses, krystallinisches Pulver aus, welches 3 Moleküle Wasser enthält, die erst bei 200° C. vollständig entweichen. Die Verbindung ist, einmal ausgeschieden, in Wasser schwer löslich.

Die Analyse des bei 210° C. getrockneten Salzes ergab:

- I. 0·3242 Grm. Substanz gaben 0·0877 Grm. Calciumoxyd.
 II. 0·2674 „ „ „ 0·0721 „ „
 III. 0·3204 „ „ „ 0·4793 „ Kohlensäure und
 0·0508 „ Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
C....	—	—	40·79	40·97
H....	—	—	1·55	1·46
Ca...	19·32	19·26	—	19·51

Die Wasserbestimmungen ergaben:

- I. 0·3388 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0·0714 Grm. Wasser.
 II. 0·4052 „ „ „ „ 210 „ 0·0846 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4 + 3H_2O$
H ₂ O....	21·07	20·88	20·85

In der Hitze scheidet sich ein feinkörniges Salz aus, welches nur 1 Molekül Wasser enthält.

Die Analyse und Wasserbestimmung ergaben:

0·3242 Grm. Substanz gaben 0·0877 Grm. Kalk.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4$
Ca 19·32	19·51

0·3495 Grm. Substanz verloren bei 200° C. 0·0253 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CaNO_4 + H_2O$
H_2O 7·84	8·07

Saures Kalksalz. Aus einer mit Chlorcalcium versetzten Lösung des entsprechenden Ammonsalzes scheidet sich beim langsamen Verdunsten dieses in kleinen Nadeln krystallisirende Salz ab, welches in warmem Wasser ziemlich leicht löslich ist.

Die erste Abscheidung trennt man durch Aufstreichen auf poröse Platten von der Mutterlauge und reinigt das Pulver durch Umkrystallisiren aus Wasser. Das Salz enthält Krystallwasser, welches bei 140° entweicht.

Eine Kalkbestimmung in der bei 140° getrockneten Substanz ergab:

0·4882 Grm. Substanz gaben 0·0727 Grm. Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4$
Ca 10·64	10·75

Die Wasserbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·5344 Grm. Substanz verloren bei 140° 0·0462 Grm.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_7H_4CaNO_4 + H_2O$
H_2O 8·64	8·22

Neutrales Magnesiumsalz. Wurde wie das entsprechende Salz der Isocinchomeronsäure dargestellt. Es ist leichter in Wasser löslich als dieses und krystallisirt in glanzlosen, mikroskopischen Nadeln. Für die Analyse wurde es bei 190° C. getrocknet, da auch dieses Salz erst um 170° C. sein Wasser vollständig verliert.

Die Magnesiabestimmung ergab:

0·2874 Grm. Substanz gaben 0·0604 Grm. Magnesia.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5MgNO_4$
Mg	12·60	12·69.

Das Salz enthält, wie das der Isocinchomeronsäure 5 Mol. Wasser, wie folgende Bestimmung erweist:

0·4286 Grm. Substanz verloren bei $190^\circ C$. 0·1402 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5MgNO_4 + 5 H_2O$
H_2O	32·71	32·25

Neutrales Kupfersalz. Durch Erwärmen einer mässig concentrirten Lösung der Säure mit essigsäurem Kupfer dargestellt. Das Salz fällt in Form eines lichtblaugrünen Pulvers heraus, das entschieden krystallinisch und in Wasser unlöslich ist. Es kann daher durch Auswaschen vollkommen gereinigt werden.

Es enthält Krystallwasser, welches aber ebenso schwierig vollständig auszutreiben ist, wie bei dem entsprechenden Salze der Isocinchomeronsäure.

Wir haben die Verbindung zur Analyse bei $210^\circ C$. im Kohlensäurestrom getrocknet. Nach dem Vertreiben des Krystallwassers nimmt die Verbindung eine grasgrüne Farbe an.

Bei der analytischen Bestimmung wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0·4145 Grm. Substanz gaben 0·5562 Grm. Kohlensäure und 0·0532 Grm. Wasser.

II. 0·4145 Grm. Substanz gaben 0·1442 Grm. Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_7H_3CuNO_4$
C	36·59	—	36·78
H	1·42	—	1·31
Cu . . .	—	27·77	27·84

Das lufttrockene Salz enthält 3 Moleküle Wasser, wie die folgende Bestimmung zeigt:

0·5112 Grm. Substanz verloren bei 210° C. 0·0977 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3CuNO_4 + 3H_2O$
H ₂ O	19·11	19·12

Die Lutidinsäure sowohl, als auch die Isocinchomeronsäure verbinden sich mit Salzsäure oder anderen Säuren zu krystallisirten Verbindungen, wie dies bei anderen stickstoffhaltigen Säuren ähnlicher Natur (Picolinsäure, Nicotinsäure) der Fall ist, auch geben sie mit Salzsäure und Platinchlorid lose Verbindungen, die wir indessen wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht näher untersuchten.

Nach den angeführten analytischen Daten ist die Lutidinsäure eine zweibasische Säure nach der Formel $C_5H_3N \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ und könnte daher durch directe Oxydation eines Dimethylpyridins oder Lutidins entstanden sein.

Nach dieser Auffassung müsste die Lutidinsäure wie die Isocinchomeronsäure eine Pyridindicarbonsäure sein. Als entscheidender Beweis dafür ist die

trockene Destillation des Kalksalzes

der Lutidinsäure mit überschüssigem Ätzkalk anzuführen. Wie alle Pyridincarbonsäuren, zersetzt sich nämlich auch die Lutidinsäure bei dieser Operation in Kohlensäure und Pyridin. Den Versuch haben wir in der schon mehrfach beschriebenen Weise ausgeführt, und erhielten thatsächlich ein öliges Product, welches die Eigenschaften des Pyridins besass. Da wir zu dieser Reaction nur 3 Grm. Säure anwandten, so konnten wir eine Siedepunktsbestimmung nicht vornehmen, und verwandelten daher die gewonnene Basis nach der Reinigung in das Platindoppelsalz, dessen Analyse die Identität ausser Zweifel stellte. Dieselbe ergab:

I. 0·4886 Grm. Substanz gaben 0·3799 Grm. Kohlensäure und 0·0910 Grm. Wasser.

- II. 0·3717 Grm. Substanz gaben 0·1275 Grm. Platin.
 III. 0·6115 „ „ „ 0·9269 Grm. Chlorsilber.
 IV. 0·9183 „ „ „ 41·2 CC. Stickstoff bei 19·9° C.
 und 756·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_5H_5N+HCl+ptCl_2$
C	21·20	—	—	—	21·03
H	2·07	—	—	—	2·10
Pt	—	34·30	—	—	34·60
Cl	—	—	37·48	—	37·34
N	—	—	—	5·11	4·90

Die Ausbeute ist, da der Verlauf der Reaction sehr glatt ist, fast quantitativ.

Zersetzung der Lutidinsäure bei hoher Temperatur.

Wird die Lutidinsäure einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung eine Pyridinmonocarbonsäure, ¹ welche jedoch weder mit der Picolinsäure, noch mit der Nicotinsäure, wohl aber mit der kürzlich von Skraup ² entdeckten dritten Pyridinmonocarbonsäure identisch ist.

Die neue Säure haben wir in analoger Weise dargestellt, wie die Nicotinsäure aus der Isocinchomeronsäure. Aus dem Kupfersalze abgeschieden, wird die Säure, die wir mit dem Namen

Isonicotinsäure

bezeichnen wollen, in feinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln gewonnen, die in kaltem Wasser schwer, in siedendem etwas leichter löslich sind. In Alkohol ist diese Säure selbst bei der Siedhitze fast unlöslich.

Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Säure ohne erst zu schmelzen und verbreitet hiebei einen stechenden Geruch. Sie

¹ Hiebei tritt der penetrante Pyridingeruch auf, was wohl Ramsay veranlasst haben dürfte, anzunehmen, dass der Zerfall der Säure in Pyridin und Kohlensäure erfolgt.

² Sitzungsberichte d. kais. Akademie d. Wissensch., 1879, Juli-Heft.

hat einen angenehm sauren Geschmack. Ihre wässerige Lösung wird durch Silbernitrat gallertig weiss gefällt. Der Niederschlag löst sich beim Erwärmen und scheidet sich beim Erkalten in Form eines weissen Krystallpulvers wieder aus. Bleizucker, sowie Bleiessig vermögen die Säure nicht zu fällen.

Essigsäures Kupfer erzeugt in einer concentrirten heissen Lösung der Säure einen deutlich krystallinischen, grünen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag.

Der Schmelzpunkt der Isonicotinsäure konnte nur im zuge-schmolzenen Röhrchen bestimmt werden, was auch Skraup anführt. Wir haben ihn bei 309.5° C. beobachtet.

Die Säure krystallisirt ohne Krystallwasser.

Die Analysen der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung ergaben :

- I. 0.2678 Grm. Substanz gaben 0.5760 Grm. Kohlensäure und 0.0989 Grm. Wasser.
- II. 0.3028 Grm. Substanz gaben 0.6491 Grm. Kohlensäure und 0.1123 Grm. Wasser.
- III. 0.3063 Grm. Substanz gaben 31.4 CC. Stickstoff bei 21° C. 754.1 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C	58.66	58.46	—	58.53
H	4.10	4.12	—	4.06
N	—	—	11.57	11.38

Die Richtigkeit dieser Formel haben wir durch die Untersuchung folgender Salze und Verbindungen controlirt.

Ammonsalz wird in Form feiner, seideglänzender, zu Krusten verwachsener, krystallwasserfreier Nadeln erhalten, wenn man eine mit Ammoniak abgesättigte Lösung der Säure über Schwefelsäure langsam eindunsten lässt. Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung ergab folgende Werthe:

- I. 0.2842 Grm. Substanz gaben 0.5331 Grm. Kohlensäure und 0.1509 Grm. Wasser.

II. 0.2308 Grm. Substanz gaben 40.4 CC. Stickstoff bei 19.1° C.
759.8 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_4(NH_4)NO_2$
C	50.15	—.—	51.43
H	5.90	—.—	5.71
N	—.—	20.09	20.00

Kalksalz wurde durch Absättigen einer verdünnten wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Beim langsamen Verdampfen krystallisirt die Verbindung in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln heraus, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches erst bei 170° vollständig entweicht. Die Analyse ergab:

- I. 0.3652 Grm. Substanz gaben 0.0714 Grm. Kalk
 II. 0.2629 „ „ „ 0.4908 Grm. Kohlensäure und
 0.0715 „ Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_4CaNO_2$
C	—	50.91	50.70
H	—	3.02	2.81
Ca . . .	13.96	—	14.08

Für das lufttrockene Salz ergab die Analyse einen Gehalt von 2 Molekülen Krystallwasser.

- I. 0.4540 Grm. Substanz verloren bei 170° C. 0.0888 Grm. Wasser.
 II. 0.3287 Grm. Substanz verloren bei 170° C. 0.0656 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_4CaNO_2+2H_2O$
H ₂ O	19.56	19.96	20.22

Salzsäureverbindung. Löst man Isonicotinsäure in mässig concentrirter Salzsäure auf, so scheiden sich beim Verdunsten grosse, glänzende, monokline Säulen ab, die, obzwar wasserfrei, beim Liegen an der Luft doch nach einiger Zeit opak werden.

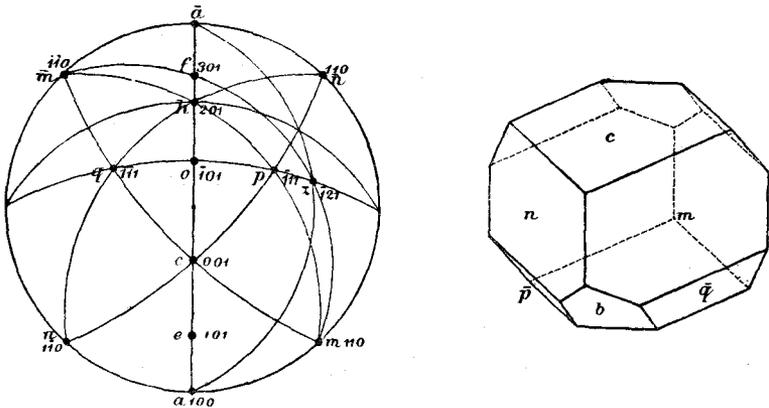
Die Analyse der unter der Luftpumpe über Kalk getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

0.3218 Grm. Substanz gaben 0.2930 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2 + HCl$
Cl	22.25	22.48

Die Messung der Krystalle, sowie alle weiteren krystallographischen Daten verdanken wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. Brezina.



Ausgezeichnet glatte, jedoch zuweilen durch Zwillingsbau nach (101) gestörte Krystalle.

Krystallsystem triklin, pseudomonoklin, scheinbare Symmetrieebene (010).

Elemente: $a : b : c = 1.0788 : 1 : 1.0500$. $\alpha = 90^\circ 13.1$;
 $\beta = 120^\circ 52.6$; $\gamma = 89^\circ 44.4$.

Flächen: a (100), c (001), e (101), o ($\bar{1}01$), h ($\bar{2}01$), m (110),
 n ($1\bar{1}0$), q ($\bar{1}1\bar{1}$), p ($\bar{1}11$), z ($\bar{1}21$).

Winkel:

Flächen		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
<i>a c</i>	100.001	58°57'	—	—	—
<i>c o</i>	001.101	59 11	59°12'	4	6
$\bar{a} o$	$\bar{1}00.\bar{1}01$	61 52	61 47	1	—
$c \bar{o}$	001.10 $\bar{1}$	120 49	120 42	3	13
<i>o h</i>	$\bar{1}01.\bar{2}01$	31 0	31 9	1	—
<i>m n</i>	110.1 $\bar{1}0$	85 25	85 31	1	—
<i>o q</i>	$\bar{1}01.\bar{1}11$	42 38	42 44	4	9
<i>o p</i>	$\bar{1}01.\bar{1}11$	42 54	43 1	4	3
$o \bar{p}$	$\bar{1}01.\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	137 6	137 1	1	—
$p \bar{q}$	$\bar{1}11.11\bar{1}$	94 28	94 30	1	—
<i>c q</i>	001. $\bar{1}11$	67 59	68 15	3	28
$q \bar{m}$	$\bar{1}\bar{1}1.\bar{1}\bar{1}0$	44 12	44 10	3	5
<i>c m</i>	001.110	67 50	67 37	4	14
<i>c p</i>	001. $\bar{1}11$	67 50	66 19	1	—
$p \bar{n}$	$\bar{1}11.\bar{1}10$	44 33	44 23	1	—
$o \bar{n}$	$\bar{1}01.\bar{1}10$	69 32	69 32	1	—

cq und *cp* sind an einem schlecht ausgebildeten Krystalle gemessen.

Spaltbarkeit ausgezeichnet ($\bar{1}01$).

Ebene der optischen Axen ohne merkbare Abweichung von der scheinbaren Symmetrieebene, Bisectrix in der letzteren um 8°33 (in Glas gemessen) von 101 nach vorwärts geneigt.

Doppelbrechung energisch. Optisches Schema (nach Analogie der monoklinen Substanzen)

$$100 b_{\bar{a}} = 118^{\circ}8 - ((8^{\circ}33)); \bar{1}01 A = ((-11^{\circ}4));$$

$$\bar{1}01 B = ((+ 28^{\circ}9))$$

für Natriumlicht.

Salzsaure Platindoppelverbindung. Scheidet sich in grossen lichterangelben, stark glänzenden Krystallen ab, wenn man eine Lösung der Isonicotinsäure in mässig verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt und in einer Glocke über Schwefelsäure verdunsten lässt. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Sie enthält wie die analogen Verbindungen der Picolinsäure und Nicotinsäure 1 Molekül Wasser.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

- I. 0.3684 Grm. Substanz gaben 0.1039 Grm. Platin.
 II. 0.4400 „ „ „ 0.5727 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_6H_5NO_2 + HCl + ptCl_2$
Pt	30.10	—	29.98
Cl	—	32.08	32.35

Die Wasserbestimmungen lieferten:

- I. 0.3684 Grm. Substanz verloren bei 105° C. 0.0233 Grm. Wasser.
 II. 0.4721 Grm. Substanz verloren bei 105° C. 0.0261 Grm. Wasser.

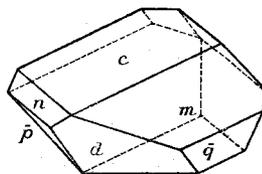
In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_6H_5NO_2 + HCl + ptCl_2 + H_2O$
H ₂ O	6.31	5.52	5.18

Das spezifische Gewicht der Platindoppelverbindung wurde bei 18.9 zu 2.1568 gefunden, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Die krystallographische Bestimmung ergab:

Die nicht sehr glänzenden, ziemlich grossen Krystalle ergaben scheinbar — vergl. pag. 42.



Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a : b : c = 1.5124 : 1 : 1.8564$; $\beta = 124^\circ 48'$.

Flächen: c (001), d ($\bar{1}01$), f (101), m (110), p ($\bar{1}11$).

Winkel:

Flächen		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
—	010.110	38°50'	—	—	—
<i>m m'</i>	110. $\bar{1}$ 10	—	77 41	4	6
—	100.001	55 12	—	—	—
<i>c d</i>	001. $\bar{1}$ 01	73 27	74 2	3	32
<i>d f</i>	$\bar{1}$ 01.101	75 54	74 50	1	—
<i>c f</i>	001.101	30 40	31 18	2	35
<i>m p</i>	$\bar{1}$ 10. $\bar{1}$ 11	30 17	30 12	6	16
<i>p c</i>	$\bar{1}$ 11.001	80 42	80 41	4	23
<i>c m</i>	001.11 0	69 1	69 7	5	13
<i>d p</i>	$\bar{1}$ 01. $\bar{1}$ 11	—	55 24	4	7
<i>d m</i>	$\bar{1}$ 01. $\bar{1}$ 10	—	66 56	4	10
<i>m p'</i>	$\bar{1}$ 10.11 $\bar{1}$	65 15	66 1	1	—

Spaltbarkeit vollkommen (110) deutlich (001). Flächenausdehnung meist unsymmetrisch.

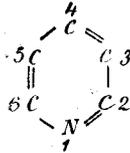
Optisches Schema (100) $c a = 171^\circ$ circa

Die Isonicotinsäure, auf so glatte Weise aus der Lutidinsäure, welche bei der Destillation mit Kalk Pyridin liefert, entstanden, muss voraussichtlich bei dieser Zersetzungsweise ebenfalls Pyridin liefern. In der That erhält man leicht diese Basis, wenn man das Kalksalz der Isonicotinsäure in der schon mehrfach beschriebenen Weise mit Ätzkali gemischt der trockenen Destillation unterwirft. Nach passender Reinigung des Rohdestillates erhält man eine in Wasser lösliche Basis, die alle Eigenschaften des Pyridins besitzt. Die daraus dargestellte Platindoppelverbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen: 0.3329 Grm. Substanz gaben 0.1148 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5N + HCl + ptCl_2$
Pt	34.48	34.60

Die Reihe der Pyridinmonocarbonsäuren ist durch die Auf-
findung der Isonicotinsäure vervollständigt und man ist, die
Gleichwerthigkeit der Plätze 2 und 6 im Körner'schen Pyridin-
schema



vorausgesetzt, zur Kenntniss aller möglichen isomeren Pyridin-
monocarbonsäuren gelangt. Allerdings reicht das bis jetzt vor-
handene Material nicht aus, um in diesen die Stellung der
Carboxylgruppen zum Stickstoff zu bestimmen.

Der Übersicht halber wollen wir die Eigenschaften der
3 Pyridinmonocarbonsäuren nebeneinander stellen, um die Unter-
schiede derselben deutlich hervortreten zu lassen.

	Picolinsäure	Nicotinsäure	Isonicotinsäure	
Schmelz- punkt	134·6—136	228°	309°	
Verhalten gegen	Wasser	In kaltem schwer, in heissem leicht löslich	In kaltem sehr schwer, beim Sie- den leicht löslich	
	Alkohol	In der Wärme leicht löslich	In der Wärme ziem- lich leicht löslich	In der Wärme nur sehr schwierig löslich
	essigs. Blei	Wird nicht ge- fällt	Wird nicht gefällt	Wird nicht gefällt
	essigs. Kupfer	Fällt nach kurzer Zeit violette Blätt- chen, die im Wasser beim Kochen sich lösen	Erzeugt einen licht- blaugrünen Nie- derschlag, der auch in grossen Quantitäten Wasser sich nicht löst	Fällt die Säure in der Wärme in der Form eines hell- grünen krystallini- schen Pulvers
	salpeters. Silber	Fällt dieselbe schleimig- weiss	Wird weiss gefällt	Weisser, flockiger Niederschlag, der rasch krystalli- nisch wird
Krystallform d. Ammon- salzes	Triklin a:b:c=0·9556 : 1 : 0·987	Nur in kleinen, matten Nadeln zu erhalten, die nicht messbar sind.	Feine, seidenglän- zende Nadeln	

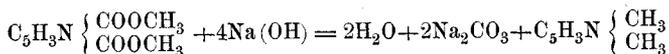
	Picolinsäure	Nicotinsäure	Isonicotinsäure
Krystallform des Kalksalzes	Kleine glänzende nicht messbare Nadeln, die sehr schnell trüb werden	Schiefprismatisch	Feine weisse seidenglänzende Nadeln
Krystallform der salzs. Verbindung	Prismatisch a : b : c = 1 : 0.8993 : 0.5635 Kryst. werden schnell trübe	Schiefprismatisch a : b = 1.0619 : 1 Krystalle verändern sich gar nicht	Triklin a : b : c = 1.0788 : 1 : 1.0500 Krystalle werden nach kurzer Zeit opak
Krystallform der salzs. Platindoppelverbind.	Schiefprismatisch a : b : c = 1.4468 : 1 : 2.0404	Schiefprismatisch a : b : c = 1.6233 : 1 : 1.8251	Monoklin a : b : c = 1.5124 : 1 : 1.8564
Spec. Gew. d. Platindoppelverbind.	2.0672	2.1297	2.1568

Einwirkung von Wasserstoff auf die Lutidin- und Isocinchomeronsäure.

Die Cinchomeronsäure liefert bei der Einwirkung von Wasserstoff, der sich aus Natriumamalgam entwickelt, eine stickstofffreie Säure, welche beim Erhitzen in eine Säure $C_6H_6O_3$ und Kohlensäure zerfällt. Diese Reaction liefert in der That auch bei den abgehandelten Säuren stickstofffreie Producte, die inzwischen sehr schlecht krystallisiren. Erst in einer nächsten Abhandlung sollen sämtliche stickstofffreie Säuren, welche aus den Pyridinmono- und Pyridindicarbonsäuren entstehen, ausführlich besprochen werden.

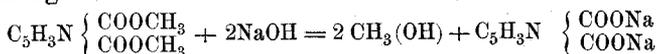
Da sowohl die Lutidin- als auch die Isocinchomeronsäure entschieden zweibasische, als Pyridindicarbonsäuren anzusprechende Verbindungen sind, so können die denselben correspondirenden Lutidine nur als Dimethylpyridine betrachtet werden. Ramsay¹ hebt zwar hervor, dass Lutidin gewiss kein Dimethylpyridin sei und stützt seine Behauptung darauf, dass er nicht vermochte, aus dem Methyläther der Dicarboxypyridensäure durch Destillation mit Ätznatron bei der Rothglut Lutidin zu erhalten, ein Vorgang, der nach folgender Gleichung

¹ Phil. mag. [5], 4. 250.



hätte verlaufen sollen.

Die Entstehung des Lutidins nach dem angeführten Schema wäre aber, wie wir glauben, auch höchst merkwürdig und ist im Voraus wohl kaum zu erwarten, da doch offenbar die nächste Einwirkung des Ätznatrons auf den Methyläther im Sinne der Gleichung



verlaufen dürfte. Das gebildete Natronsalz aber wird bei hoher Temperatur nichts anderes als Pyridin liefern. In der That erhielt auch Ramsay, wie er selbst angibt, nur Pyridin.

In den letzten Jahren sind zu wiederholten Malen bei Untersuchungen Pyridindicarbonsäuren erhalten worden, und es finden sich daher in der Literatur einige Säuren von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ beschrieben.

So beschrieb Dewar ¹ eine Dicarboxypyridensäure, welche später Ramsay näher untersucht hat. Die Producte, die diese Forscher in Händen hatten, sind nach dem eben Mitgetheilten entschieden identisch mit der Isocinchomeronsäure.

Ferner erhielt der Eine von uns ² bei der Oxydation des Cinchonins, Cinchonidins und Chinins die Cinchomeronsäure $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$, welche bei 249—251° schmilzt.

Weiters beschreiben Ramsay und Dobbie ³ eine Dicarboxypyridinsäure, welche durch Oxydation des Chinins mit übermangansaurem Kali erhalten wurde.

Endlich erhielten Hoogewerff und van Dorp ⁴ zwei Pyridindicarbonsäuren. Die eine derselben wurde durch Erhitzen der durch Oxydation des Chinins mit übermangansaurem Kali entstehenden Pyridintrincarbonensäure auf 180—190° dargestellt. Diese Säure schmilzt bei 254°, gibt keine Eisenreaction und krystallisirt ohne Wasser. Nach diesen spärlichen Mittheilungen zu urtheilen, ist dieselbe mit der Cinchomeronsäure identisch,

¹ Zeitschrift für Chemie, 1871, 116.

² Sitzungsber. d. kais. Ak. d. Wissensch. 1874 April-Heft, 1875 Oct.-Heft und 1879 Mai-Heft.

³ Berliner Berichte, 1878, 324.

⁴ Berl. Berichte 1879, 747.

deren Schmelzpunkt bei 251° liegt und die weder eine Eisenreaction liefert, noch Krystallwasser besitzt.

Die andere war von den genannten Forschern¹ durch energische Oxydation des Chinolins gewonnen, und ihr Schmelzpunkt zu $222\text{--}225^{\circ}$ angegeben worden. Trotz der Schmelzpunktsdifferenz von beinahe 30° dürfte sie, wie wir vermuthen, ebenfalls mit der Cinchomeronsäure identisch sein.

Die Vermuthung gründet sich auf den Umstand, dass die Cinchomeronsäure aus Chinolsäure,² welche unbedingt ein Chinolinderivat³ ist, entsteht und daher die Stellung 1, 2, 3 (siehe pag. 35) haben muss. Andererseits müsste die aus dem Chinolin entstehende Säure, wenn sie eine Pyridindicarbonsäure ist, ebenfalls die Stellung 1, 2, 3 besitzen, so dass also die beiden Säuren identisch sein müssten.

Da Ramsay und Dobbie⁴ in einer späteren Abhandlung ihr Oxydationsproduct als eine Tricarbonsäure betrachten, so sind bis jetzt mit Sicherheit nur drei Pyridindicarbonsäuren bekannt, und wir wollen in der nachfolgenden Zusammenstellung die Unterschiede derselben besonders hervorheben.

	Lutidinsäure	Isocinchomeronsäure	Cinchomeronsäure
Schmelzpunkt	220	236	249—251
Verhalten gegen	Wasser	selbst in heiss. sehr schwerlöslich.	in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur spurenweise löslich.
	Silbernitrat	Fällt gelatinös weiss.	Wird pulverig weiss gefällt.

¹ Berl. Berichte, 1879, 748 (Note).

² Akad.-Berichte, Mai-Heft.

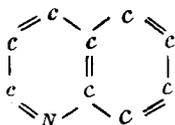
³ Akad.-Berichte, April-Heft.

⁴ Berl. Berichte, 1879, 392.

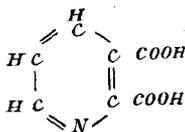
	Lutidinsäure	Isocinchomeronsäure	Cinchomeronsäure	
Verhalten gegen	Bleiacetat	Weisser Niederschlag, der weder in viel Wasser, noch im Überschusse des Fällungsmittels löslich ist.	Weisser krystallinisch. Niederschlag, der im Wasser theilweise, im Überschusse des Fällungsmittls. leicht löslich ist.	Erzeugt einen weissen, flockigen, in Wasser fast unlöslich. Niederschlag, der aber im Überschusse des Fällungsmittels löslich ist.
	Kupferacetat	Lichtblauer, undeutlich krystallinisch. Niederschlag.	Erzeugt bei anhaltendem Kochen einen lichtblauvioletten Niederschlag von krystallinischem Aussehen.	Fällt die Substanz in der Kälte, doch ist der Niederschlag in einem kleinen Überschusse des Fällungsmittels löslich. Beim Erwärmen grüner Niederschlag, der sich in der Kälte wieder auflöst.
	Eisensulfat	Blutrothe Färbung. Nach längerem Stehen brauner Niederschlag.	Bräunlichgelbe Farbe. Abscheidung eines braunen Körpers nach längerem Stehen.	Keine Färbung.
	Krystallwasser der Säure	Krystalle mit 1 Mol. Wasser.	Krystallisirt mit 1, unter Umständen mit 1½ Mol. Wasser.	Kein Krystallwasser.
Krystallform des sauren Ammonsalzes	Feine, weisse Nadeln.	Triklone Prismen: a:b:c = 0.5824 :1:0.3710		

	Lutidinsäure	Isocinchomeronsäure	Cinchomeronsäure
Zerfall beim Erhitzen	Kohlensäure und Isonicotinsäure vom Schmelzpunkt 309°.	Kohlensäure und Nicotinsäure vom Schmelzpunkt 229°.	

Über die Constitution, respective die Stellung der Carboxylgruppen, lässt sich zur Zeit wohl nur vermuthungsweise aussprechen, dass der Cinchomeronsäure die Stellung 1, 2, 3 zukommt, wenn der Platz des Stickstoffs mit 1 bezeichnet wird. Diese Vermuthung scheint durch die Synthese des Chinolins, welche Baeyer¹ kürzlich ausgeführt hat, eine wesentliche Stütze erhalten zu haben. Die Constitutionsformel des Chinolins ist hienach durch



folgendes Schema auszudrücken und es kann ganz analog dem Vorgang bei der Bildung von Phtalsäure aus dem Naphtalin nur eine Dicarbonsäure mit benachbarter Stellung der Carboxylgruppen entstehen; demnach müsste der aus dem Chinolin entstehenden Dicarbonsäure (Cinchomeronsäure) die Formel



zugesprochen werden.

¹ Berl. Ber. XII. 1320.

Wir werden nun aus der Cinchomeronsäure durch Erhitzen eine Monocarbonsäure darzustellen versuchen. Diese Säure müsste einerseits mit einer der drei bereits mehrfach erwähnten Pyridinmonocarbonsäuren identisch sein, andererseits könnte derselben nur die Stellung 1, 2 oder 1, 3 zugeschrieben werden. So dürften sich die ersten Anhaltspunkte für die Discussion der Stellungen gewinnen lassen.

Die löslichen Bleiverbindungen (B) werden ebenfalls mit Schwefelwasserstoff in der Siedhitze zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit erstarrt nach mehrtägigem Stehen zu einer krystallinischen Masse, wenn man dieselbe bis zur Syrupconsistenz auf dem Wasserbade eindampft.

Mit Hilfe der Pumpe wird die krystallinische Ausscheidung (G) von dem zähen Syrup (H) befreit, welcher beim weiteren Eindampfen nach einiger Zeit noch weitere Mengen von (G) liefert.

Die Ausscheidung (G) wird zunächst durch wiederholtes Umkrystallisiren vom Syrup befreit, dann in viel Wasser gelöst und, da dieselbe noch sehr grosse Mengen von Isocinchomeron- und Lutidinsäure enthält, nochmals mit Bleicarbonat behandelt. Das Filtrat von den unlöslichen Bleisalzen liefert endlich nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen eine krystallinische Ausscheidung, die weder durch Bleizucker gefällt, noch durch Eisenoxydulsalze geröthet wird. Sie besteht nun aus Nicotin- und Isonicotinsäure, welche man durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen kann.

Die Isonicotinsäure ist in diesem Lösungsmittel selbst beim Kochen nur sehr schwierig löslich, bleibt daher grösstentheils ungelöst zurück, wenn man das Gemisch mit nicht allzu grossen Mengen Alkohol einige Zeit im Sieden erhält. Durch mehrmalige systematische Wiederholung dieser Operation gelingt es endlich, die Säuren vollkommen zu trennen. Schliesslich werden dieselben aus Wasser umkrystallisirt.

Die in Alkohol schwer lösliche Säure besass den Schmelzpunkt 307.5, hatte alle Eigenschaften der schon früher be-

schriebenen Isonicotinsäure und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.4149 Grm. Substanz gaben 0.8871 Grm. Kohlensäure und 0.1557 Grm. Wasser.

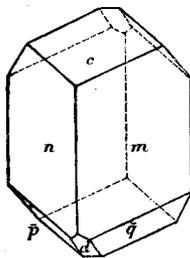
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C	58.31	58.53
H	4.16	4.06

Lassen schon diese Angaben keinen Zweifel über die Identität der Säure zu, so wurde dieselbe auch durch den krystallographischen Vergleich der salzsauren Platindoppelverbindung bestätigt.

Starkglänzende kleine Krystalle, auf allen Flächen, mit Ausnahme von p , q und d mehrfache Bilder gebend.

Formen und Dimensionen denen von dem (auf pag. 33) sehr nahestehend; die Zone pdq zeigt jedoch mit Bestimmtheit den pseudosymmetrischen Charakter. Sie ergab:
 $pd = 54^\circ 24.7'$, $54^\circ 32.0'$, $54^\circ 40.8'$,
 $54^\circ 56.4'$
 $qd = 55^\circ 19.0'$, $55^\circ 19.7'$, $55^\circ 17.6'$,
 $55^\circ 35'$.



Somit:

Krystallsystem: triklin pseudomonoklin, scheinbare Symmetrieebene (0 1 0).

Elemente:

$$a : b : c = 1.4980 : 1 : 1.8508$$

$$\alpha = 89^\circ 48'; \beta = 124^\circ 26';$$

$$\gamma = 90^\circ 23'.$$

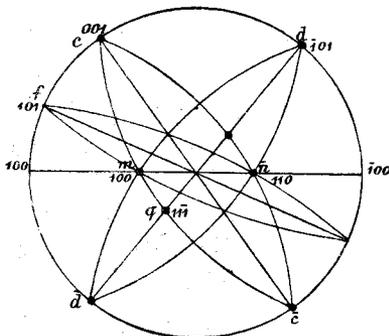
Flächen:

$$c(001) \quad d(\bar{1}01) \quad m(110) \quad n(1\bar{1}0)$$

$$p(\bar{1}11) \quad q(\bar{1}\bar{1}1)$$

Zwillingsbildung:

$$\{(010)\} \text{ u. a.}$$



Winkel:

	Flächen	Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Fehler Mittel
	100 . 001	55° 35'	—	—	—
<i>cd</i>	001 . $\bar{1}01$	73 31	—	—	—
<i>mn</i>	110 . $\bar{1}\bar{1}0$	102	101 56	4	7
—	100 . 110	50 49	—	—	—
—	100 . $\bar{1}\bar{1}0$	51 13	—	—	—
—	100 . 010	89 40	—	—	—
<i>dp</i>	$\bar{1}01$. $\bar{1}\bar{1}1$	55 24	55 25	4	6
<i>dq</i>	$\bar{1}01$. $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	54 55	54 39	4	6
<i>pq</i>	$\bar{1}\bar{1}1$. $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	110 18	109 59	6	16
<i>db</i>	$\bar{1}01$. 010	90 26	—	—	—
<i>mc</i>	110 . 001	69 13	69 8	5	1
<i>cq</i>	001 . $\bar{1}\bar{1}1$	80 43	80 52	3	8
<i>qm</i>	$\bar{1}\bar{1}1$. $\bar{1}\bar{1}0$	30 5	30 10	3	2
<i>nc</i>	$\bar{1}\bar{1}0$. 001	69 7	68 53	4	3
<i>cp</i>	001 . $\bar{1}\bar{1}1$	80 38	80 45	1	—
\overline{pn}	$\bar{1}\bar{1}1$. $\bar{1}\bar{1}0$	30 15	30 24	2	2

Optisches Schema (100) $c a = 165^\circ$ circa

Der Vergleich dieser Zahlen mit den für diese Verbindung früher gegebenen lehrt die Uebereinstimmung Beider.

Die in Alkohol lösliche Säure besass den Schmelzpunkt 229° , zeigte das Verhalten der Nicotinsäure und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den für diese Verbindung berechneten vollkommen übereinstimmen.

0.3933 Grm. Substanz gaben 0.8467 Grm. Kohlensäure und 0.1433 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C	58.81	58.53
H	4.05	4.06

Herr Dr. Brezina, der die aus dieser Säure dargestellte salzsaure Platindoppelverbindung krystallographisch verglich, fand dieselbe mit der analogen Verbindung der Nicotinsäure identisch.

Ausgezeichnet spiegelnde, bis 1 Ctm. grosse, nach der Symetrieaxe säulenförmige Krystalle übereinstimmend mit Ditscheiners Verbindung.

Flächen		Ditscheiner Rechnung	Ditscheiner Messung	Brezina Messung	Zahl der Kant.	Fehler Mittel
<i>am</i>	100 . 110	57° 20'	57° 20'	57° 14'	2	2'
<i>mm'</i>	110 . $\bar{1}10$	65 20	65 20	65 11	2	2
<i>cm</i>	001 . 110	81 24	81 30	81 25	4	7
<i>mp</i>	$\bar{1}10$. $\bar{1}11$	27 10	—	27 27	4	3
<i>ap</i>	$\bar{1}00$. $\bar{1}11$	67 7	—	67 19	3	8
<i>mp</i>	110 . 111	62 1	—	61 46	3	2

Optisches Schema:

Ditscheiner's Krystalle (100) (αc) = 64° 15',

Neugemessene Verbindung (100) (αc) = 63° 9'.

Bei dieser Verbindung liegt die Brisectix in der Symmetrieebene, Axenwinkel in Glas=98° Na Licht.

Das Auftreten von Pyridinmonocarbonsäuren in grösserer Menge unter den Oxydationsprodukten der Lutidine erscheint für den ersten Augenblick etwas befremdend, da die Basis, wie wir uns durch den Siedepunkt und durch die eingangs citirten Analysen überzeugt haben, von Picolinen frei war.

Die beiden Monocarbonsäuren könnten, wenn sie nicht neben den Dicarbonsäuren aus dem Lutidin nach der Gleichung

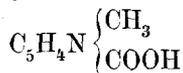


gebildet werden, nur aus Basen entstehen, welche statt der zwei Methylgruppen ein Aethyl in der Nicotin-, respective in der Isocotinsäurestellung enthielten. Solche aethylirte Pyridine scheinen aber in den von uns oxydirten Basen, nach unseren vorläufigen Trennungsversuchen mit Platinchlorid, nicht enthalten.

Die Bildung dieser Säuren wird also wohl im Sinne der gegebenen Gleichung erfolgt sein. In der That konnten wir (siehe pag. 3) aus dem Oxydationsgemisch Ameisensäure in nicht unerheblichen Quantitäten gewinnen, wodurch diese Erklärung sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Sowohl von der Darstellung der mit Bleisalzen fällbaren, als auch von der der nicht fällbaren Säuren hinterblieben syrupöse Massen (mit *D* und *H* bezeichnet), welche trotz mehrwöchentlichen Stehens keine Spur von Krystallisation mehr zeigten. Da sie nicht, in, für die weitere Untersuchung taugliche Form gebracht werden konnten und es nahe lag, dass hier unvollständig oxydirte Zwischenproducte vorliegen, so wurden dieselben mit Kali neutralisirt und in der Siedhitze so lange mit übermangansaurem Kali behandelt, bis dasselbe nur sehr langsam aufgebraucht zu werden begann. Wir erhielten denn auch in der That nach dieser Operation aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung, wenn wir sie in der beschriebenen Weise aufarbeiteten, weitere Mengen der Isocinchomeron- und Lutidinsäure. Es gelang so durch Wiederholung dieser Behandlungsweise fast Alles in die genannten Dicarbonsäuren überzuführen.

Aus diesen syrupösen Massen haben wir vergeblich Zwischenproducte, wie etwa eine Pyridinmonomethylcarbonsäure



in etwas grösseren Quantitäten darzustellen gesucht. Nur einmal erhielten wir eine bei 269° schmelzende Säure, die Zahlen gab, welche mit den für eine Methylmonocarbonsäure berechneten ganz gut übereinstimmten; die Menge derselben war aber zu gering, um sie ausführlich untersuchen zu können.

Um die Bildung der syrupösen Masse ganz zu umgehen, haben wir die Oxydation des Lutidins mit einer grösseren Menge Kaliumpermanganat ausgeführt, ohne aber unseren Zweck zu erreichen. Durch den Ueberschuss des Reagens wird die Ausbeute

an Dicarbonsäuren geringer, ohne dass qualitativ irgend etwas an dem Gange der Reaction geändert worden wäre.

Was endlich die Ausbeute anbelangt, so ist dieselbe in Anbetracht der mühevollen Darstellung, der schwierigen Trennung und Reinigung eine günstige zu nennen. Wir erhielten aus

500 Grm. der Lutidine (150—170°)

circa 25	„	Lutidin zurück
„ 140	„	Isocinchomeronsäure
„ 160	„	Lutidinsäure
„ 75	„	Nicotin- und Isonicotinsäure
„ 120	„	Syrup,

aus welchem wir noch namhafte Quantitäten der beiden Dicarbonsäuren gewinnen konnten.

Erhält die aufgestellte Behauptung, dass in den zwischen 150—170° siedenden Basen zwei isomere nach der Formel C_7H_9N zusammengesetzte Verbindungen enthalten seien, durch die Bildung zweier isomerer Säuren eine wesentliche Stütze, so bedürfte dieselbe noch des experimentellen Beweises. Vorläufige Versuche haben gezeigt, dass sich diese Substanzen mit Hilfe der Platindoppelverbindungen werden trennen lassen. Wir kommen aber auf diese Verhältnisse erst in einem späteren Berichte zurück, da wir erst jetzt jene Mengen Platin, welche zu einer Trennung im Grossen nöthig sind, beschafft haben.¹

Stellen wir schliesslich die hauptsächlichsten Resultate unserer Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Die zwischen 150—170° siedenden Basen liefern bei der Oxydation zwei isomere Pyridincarbonsäuren und enthalten daher zwei isomere Lutidine.

2. Die Lutidine sind als Dimethylpyridine zu betrachten.

3. Beide Säuren geben bei der trockenen Destillation ihrer Salze Pyridin.

4. Die Isocinchomeronsäure spaltet sich bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Nicotinsäure.

5. Aus der Lutidinsäure entsteht bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Kohlensäure die dritte isomere Pyridinmonocarbonsäure (Isonicotinsäure).

¹ An dieser Stelle theile ich auch mit, dass ich das dritte Picolin aufgefunden habe, über welches ich mir weitere Mittheilungen vorbehalte.

Wir beabsichtigen die Untersuchung der Pyridinbasen auch auf die höheren Homologen auszudehnen. Zunächst werden wir, obwohl sich Wischnegradsky¹ mit demselben Gegenstand zu beschäftigen angefangen hat, das Collidin in den Kreis unserer Arbeiten ziehen, da der Eine von uns schon seit einer Reihe von Jahren sich mit den Pyridinabkömmlingen beschäftigt und ausserdem die Untersuchung der Homologen desselben und zwar auch speciell in Bezug auf ihre Oxydationsproducte vor längerer Zeit und wiederholt² sich vorbehalten hat.

Nachschrift.

Nach dem Abschluss dieser Arbeit ist uns das jüngst erschienene Heft des Jahresberichts für 1878 in die Hand gekommen. Aus diesem ersehen wir, dass Ramsay gegen seine frühere Behauptung aus dem Lutidin Dicarbonsäuren erhalten hat. Wahrscheinlich ist, so weit man dies aus den spärlichen Mittheilungen ersehen kann, seine β Säure mit unserer Isocinchomeronsäure, seine γ Säure mit unserer Lutidinsäure identisch, so dass von drei Dicarbonsäuren aus dem Lutidin, die Er nach den letzten Mittheilungen anzunehmen scheint, nicht die Rede sein kann.

¹ Berl. Berichte, XII, September-Heft.

² Sitzungsbericht der kaiserl. Akademie 1878, Mai Heft und ebendasselbst 1879, Mai-Heft.