

Zur Kenntniss der Isocinchomeronsäure.

Von Dr. H. Weidel und Dr. J. Herzig.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. December 1885.)

Vor mehreren Jahren haben wir ¹ constatirt, dass das Lutidin des Thieröls zwei isomere Dimethylpyridine enthalte, welche bei der Oxydation zwei isomere Pyridindicarbonsäuren liefern, die wir unter den Namen Isocinchomeronsäure und Lutidinsäure beschrieben haben. Seither sind wiederholt bei verschiedenen Gelegenheiten Pyridindicarbonsäuren erhalten und studirt worden. Die Isomerieverhältnisse scheinen aber gerade in dieser Körperclassen so complicirt, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, sich ein vollständig klares, mit der Theorie übereinstimmendes Bild darüber zu schaffen. Es ist daher nur begreiflich, dass schon von vielen Forschern der Versuch unternommen wurde, durch Identificirung mehrerer als isomer geltender Säuren einige Ordnung in die Verhältnisse zu bringen. Diese Versuche haben bis jetzt keinen besonderen Erfolg aufzuweisen und zwar, wie wir glauben, deshalb, weil man immer nur von den Beobachtungen an einer Säure ausging und diese als absolut sicher betrachtend, die damit nicht übereinstimmenden Beobachtungen anderer Forscher, ohne sich auf eine weitere experimentelle Prüfung derselben einzulassen, als unrichtig und durch Verunreinigungen verursacht ansah. Die isomeren Pyridindicarbonsäuren, so verschieden sie sich auch bei manchen Reactionen verhalten mögen, sind aber in Bezug auf andere Eigenschaften so ähnlich, dass eine Identificirung nur auf Grund eines sehr ausführlichen, erschöpfenden experimentellen Vergleiches der in Betracht kommenden Substanzen stattfinden

¹ Monatsh. f. Ch. I. S. 1.

kann. Die Richtigkeit dieses Ausspruches glauben wir durch die weiter folgenden Beobachtungen erhärten zu können.

Auf Grund unserer Beobachtung, dass die Isocinchomeronsäure beim Erhitzen als Hauptproduct Nicotinsäure liefere, ist bisher derselben die Stellung $\alpha\beta'$ oder $\beta\beta'$ zuerkannt worden. Es hat nun im Laufe des vorigen Sommers Hantzsch¹ über eine von Epstein erhaltene Säure berichtet, die er als identisch mit Isocinchomeronsäure betrachtet und demgemäss so nennt. Diese Säure müsste aber ihrer Synthese zufolge die Stellung $\alpha\alpha'$ besitzen und in der That liefert sie sowohl beim Erhitzen für sich, als auch mit Eisessig nur sehr wenig Picolinsäure neben viel Pyridin. Hantzsch ertheilt demzufolge der Isocinchomeronsäure die Stellung $\alpha\alpha'$ und deutet unsere Beobachtung dahin, dass die speciell zur Darstellung der Monocarbonsäure verwendete Isocinchomeronsäure durch Nicotinsäure eventuell von der noch nicht isolirten $\alpha\beta'$ - oder $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure verunreinigt war.

Als Beweis der Identität seiner Säure mit unserer Isocinchomeronsäure wird der gleiche Schmelzpunkt der freien Säure und ihres Chlorids, sowie der Siedepunkt desselben angegeben.

Der Schmelzpunkt der sogenannten Isocinchomeronsäure von Hantzsch ist in der That fast identisch mit dem unserer Säure, welcher bei $235\text{--}236^\circ$ liegt. Allein die von Hantzsch selbst auf der zweiten Seite seiner Abhandlung erwähnte $\alpha\gamma$ -Dicarbonsäure von Ladenburg ist doch gewiss mit der $\alpha\alpha'$ -Säure nicht identisch und doch schmilzt auch sie bei 235° . Ebenso verhält es sich mit der Säure Böttinger's, welche allerdings nach Ladenburg mit der $\alpha\gamma$ -Säure identisch sein soll. Jedenfalls verliert durch diese eine Thatsache der Beweis für die Identität aus dem Umstande, dass die Säuren bei derselben Temperatur schmelzen, seine ganze Kraft und Stringenz.

Über die Schmelzpunkte der Chloride der Pyridindicarbonsäure liegt noch zu wenig Material vor, um hier ein Urtheil wagen zu dürfen. Immerhin scheint es uns nicht ganz unmöglich, dass auch der Schmelzpunkt der Chloride analog dem der freien Säuren übereinstimmen könnte, ohne dass deshalb die Säuren identisch sein müssten.

¹ Berl. Ber. 1885, S. 1744.

Der Siedepunkt des Chlorids war von uns nicht bestimmt worden und gilt der von Hantzsch citirte (284°) für das Chlorid der α -Pyridindicarbonsäure von Ramsay.

Dem gegenüber ist die Vermuthung Hantzsch's, dass unsere Säure nicht völlig rein gewesen sei, sondern, vielleicht Nicotinsäure oder auch $\alpha\beta$ - oder $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure enthalten habe, ziemlich unwahrscheinlich. Überhaupt kann von einer Verunreinigung im gewöhnlichen Sinne nicht die Rede sein, weil dieselbe zur Erklärung der obwaltenden Differenzen nicht genügt. Wir sind damals von 8 Grm. Isocinchomeronsäure ausgegangen, haben die Nicotinsäure vollständig rein darstellen können. Von den reinen Säuren haben wir circa 0.6 Grm. zur Analyse verwendet. Weiterhin hat uns die Ausbeute an Nicotinsäure gestattet, aus dem Rest noch das Platindoppelsalz in messbarer Form darzustellen und davon wieder 0.6 Grm. zur Analyse zu gebrauchen. Bedenkt man nun, dass 8 Grm. Dicarbonsäure theoretisch um 5.8 Grm. Nicotinsäure liefern können, dass weiters diese pyrogenen Reactionen nie quantitativ verlaufen und dass endlich jede Darstellung respective Reinigung mit einer grossen Einbusse an analysenreiner Substanz verbunden sind, so sprechen schon diese unserer Arbeit entnommenen Daten dafür, dass die Nicotinsäure respective die Nicotinsäure liefernde Substanz in unserer Isocinchomeronsäure nicht sowohl als Verunreinigung im eigentlichen Sinne, sondern vielmehr in einer relativ sehr bedeutenden Menge hätte enthalten sein müssen.

Die beiden Dicarbonsäuren wurden von uns in Form der Bleisalze von den Monocarbonsäuren getrennt und so war es daher sehr unwahrscheinlich, dass dieselben so bedeutende Mengen Nicotinsäure enthielten. Allein selbst wenn dies der Fall gewesen wäre, käme die Nicotinsäure nur bei der Reinheit der Lutidinsäure, nicht aber bei der der Isocinchomeronsäure in Betracht. Letztere wurde nämlich mit Hilfe ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser von der Lutidinsäure getrennt und in dem Masse, als sie von dieser frei war, durfte sie auch keine Nicotinsäure enthalten.

Die Annahme, dass unserer Säure ein Gemenge von $\alpha\alpha'$ - und $\alpha\beta'$ - oder $\alpha\alpha'$ - und $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure wäre, ist zwar a priori nicht so unwahrscheinlich, aber bei genauer Überlegung ergaben sich

auch hier Schwierigkeiten, die auch diese Vermuthung als fern liegend, ja geradezu unmöglich erscheinen lassen. Bei einer so eingehenden Untersuchung wie wir sie der Isocinchomeronsäure haben angedeihen lassen; konnten wir nur dann das Vorhandensein einer isomeren Verbindung in relativ bedeutender Menge übersehen, wenn die beiden Körper in fast allen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Schmelzpunkt u. s. w. übereinstimmen würden. Gibt man diesen Umstand zu, so entfällt damit zugleich jeder Grund zur Identificirung der $\alpha\alpha'$ -Säure mit der Isocinchomeronsäure.

So unwahrscheinlich also uns die Annahmen von Hantzsch erscheinen mussten, so erachteten wir es doch als unsere Pflicht, die Untersuchung der Isocinchomeronsäure in dieser Richtung zu wiederholen, zumal wir noch im Besitze einer grösseren Menge der Säure waren. Diese Untersuchung wurde auch deshalb in Angriff genommen, um auch in Zukunft gegen ähnliche Identificirungen gesichert zu sein.

Dass die Säure keine Nicotinsäure enthält, konnten wir sofort constatiren, indem wir dieselbe mit Bleizucker behandelt haben. Im Filtrat war keine Spur von Nicotinsäure und enthielt dasselbe überhaupt nur sehr minimale Mengen organischer Substanz.

Der Nachweis, dass die Isocinchomeronsäure ein chemisches Individuum ist und dass die Nicotinsäure ein Zersetzungsproduct derselben ist und nicht von einer Verunreinigung herrührt, wäre schwieriger geworden, wenn wir nicht schon in unserer Abhandlung ein Salz beschrieben hätten, welches sehr leicht und bequem in messbaren Krystallen erhalten werden kann. Es ist dies das saure Ammonsalz und wir können es nicht lebhaft genug bedauern, dass die Herren Hantzsch und Epstein sich dieses Mittels zur Identificirung nicht bedient haben, zumal die Darstellung dieser Verbindung fast ohne jeden Verlust an Substanz geschehen kann. Von diesem Salze haben wir uns neuerdings eine grössere Quantität dargestellt, dasselbe einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen und nur die grossen, gut ausgebildeten Krystalle ausgelöst, bei denen schon mit freiem Auge eine Homogenität unverkennbar war.

Übrigens wurden dieselben auch krystallographisch bestimmt und ihre Identität mit den in unserer ersten Arbeit beschriebenen nachgewiesen.

Die weiter folgenden Versuche sind alle nur mit der aus diesen Krystallen hergestellten Isocinchomeronsäure angestellt worden.

Bevor wir aber zum Bericht über diese Experimente übergehen, wollen wir noch einige Beobachtungen mittheilen in Bezug auf die Darstellung des saueren Ammonsalzes.

Die früher von uns angegebene Methode, Trocknen des neutralen Salzes bei 100° bis zur Gewichtsconstanz, ist zu umständlich und langwierig. Viel schneller geht die Umwandlung des neutralen Salzes vor sich, wenn man über dasselbe bei 100° C. trockene Kohlensäure streichen lässt. Durch Zufall sind wir aber zu einer noch viel bequemeren Darstellungsart des sauren Ammonsalzes gelangt. Säuert man nämlich das neutrale Salz statt mit Mineralsäuren mit Essigsäure an, so erhält man nicht die freie Säure, sondern es entsteht, wie die Analyse zeigt, das saure Salz. Bei dieser Gelegenheit haben wir auch erfahren, dass dasselbe einen ganz constanten Schmelzpunkt besitzt, der bei 252 bis 253° (uncor.) lag.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgendes Resultat:

0·8442 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0752 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>$C_7H_4(NH_4)NO_4 + H_2O$</u>
H ₂ O	8·89	8·91

0·3405 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 46·5 CC. Stickstoff bei 22° C. und 746·4 Mm.

In 100 Theilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>$C_7H_4(NH_4)NO_4$</u>
N	15·19	15·22

Nach dieser Bemerkung kehren wir zum eigentlichen Gegenstande unserer Versuche zurück. Das in messbarer Form krystallisirende saure Ammonsalz zeigte alle Eigenschaften dieser bereits in unterer ersten Abhandlung beschriebenen Verbindung. Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde bei 253—254° C. gefunden und enthielten dieselben lufttrocken ein Molekül Wasser.

0·5238 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0469 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_7H_4(NH_2)NO_4 + H_2O$
H_2O	8·95	8·91

Die krystallographische Bestimmung, welche Herr Dr. Brezina zu unternehmen die Güte hatte, erwies die vollständige Identität dieser Krystalle mit den bereits gemessenen Krystallen des sauren isocinchomeronsauren Ammons. Dr. Brezina theilt uns darüber Folgendes mit.

Der neue Anschluss ist identisch mit dem früher gemessenen.

	Neu	Alt
<i>bd</i> 010 101	87°6	87°2
<i>dp</i> 101 $\bar{1}\bar{1}$	17·34	17·40
<i>md</i> 110 101	61·45	61·44
<i>ad</i> 100 101	57·48	57·22
<i>mb</i> 110 010	55·19	55·55

Unter alt sind die Werthe Brezina—berechnet angeführt.

Die aus diesem krystallographisch bestimmten Ammonsalz freigemachte Säure zeigte alle Eigenschaften der Isocinchomeronsäure. Dieselbe wurde in zwei Fractionen aus Wasser umkrystallisirt und wurde ihr Schmelzpunkt bei 235—236 respective 236—237° C. (uncor.) gefunden. Im lufttrockenen Zustand enthielt sie $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser, wie folgende Bestimmungen zeigen.

I. 0·9623 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·1322 Grm. Wasser.

II. 0·7220 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0991 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_7H_5NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$
	I	II	
H_2O	13·73	13·72	13·91

Die Elementaranalyse der Säure ergab folgendes Resultat:

0·3092 Grm. trockener Substanz gaben 0·5690 Grm. Kohlensäure und 0·0902 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_7H_5NO_4$
C	50·18	50·29
H	3·24	2·99

Über die Homogenität und Reinheit dieser Isocinchomeronsäure kann nach der Darstellungsart, die wir eingeschlagen haben und nach der Analyse wohl kaum ein Zweifel bestehen.

Die Säure gab beim Erhitzen in der Retorte ein reichliches Sublimat von Nicotinsäure, zerfiel aber zum Theile vollkommen und lieferte etwas Pyridin.

Wir haben die Bildung der Nicotinsäure durch folgende zwei Versuche sicher feststellen können.

I. Versuch.

Zwei Grm. reiner getrockneter Isocinchomeronsäure wurden mit der zehnfachen Menge Eisessig, dem einige Tropfen Essigsäureanhydrid zugesetzt waren, im geschlossenen Rohr auf 180 bis 190° C. durch einige Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit war der grösste Theil der Isocinchomeronsäure gelöst. Um aber den letzten Rest der Säure aufzulösen, war es nöthig, nochmals zu erhitzen und die Temperatur während zwei Stunden auf circa 230° zu steigern.

Beim Öffnen des Rohres entweicht etwas Kohlensäure. Pyridin hat sich nicht einmal in kleinen Mengen gebildet, denn in der mit Wasser verdünnten Reactionsmasse trat bei Zugabe von Ätzkali kein Pyridingeruch auf.

Der Röhreninhalt wurde in eine Schale umgeleert und so lange am Wasserbade erhitzt, bis die Essigsäure ganz verflüchtigt war. Es hinterbleibt ein schwach gelblich gefärbtes krystallinisches Product, dessen wässrige Lösung durch Bleizucker nicht gefällt wird, mit Kupferacetat hingegen den lichtgrünen krystallinischen Niederschlag der Nicotinsäure liefert.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren der Rohausscheidung aus siedendem Wasser erhielten wir die Nicotinsäure vollkommen rein. Der Schmelzpunkt wurde bei 229—230° C. gefunden.

Die Mutterlauge von der Nicotinsäure wurde auf Picolinsäure genau untersucht, jedoch lieferte die bezügliche Probe ein negatives Resultat.

Die Nicotinsäure wurde mit folgendem Resultate der Analyse unterworfen.

0·2800 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6008 Grm. Kohlensäure und 0·1088 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>C₆H₅NO₂</u>
C	58·52	58·53
H	4·31	4·06

II. Versuch.

0·8 Grm. trockener aus dem gemessenen Ammonsalz dargestellter Isocinchomeronsäure wurde in der angegebenen Weise behandelt nur mit dem Unterschiede, dass das Erhitzen gleich auf 220—230° C. vorgenommen wurde und nur drei Stunden währte. Dadurch war der Rückstand nach dem Abdunsten der Essigsäure fast ungefärbt, so dass eine quantitative Bestimmung desselben vorgenommen werden konnte.

Bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wog er 0·5796 Grm. 0·8 Grm. Isocinchomeronsäure spalten nun 0·2107 Grm. Kohlensäure ab und müssten demgemäss 0·5899 Grm. Nicotinsäure liefern. Somit haben sich 98·3% der theoretischen Ausbeute an Nicotinsäure gebildet.

Die so gewonnene Nicotinsäure wurde nach dem Umkrystallisiren in verdünnter Salzsäure gelöst und mit concentrirter Platinchloridlösung versetzt. Beim Abdunsten dieser Lösung bildeten sich, die uns wohlbekannten charakteristischen Krystalle des Platindoppelsalzes der salzsauren Nicotinsäure. Diese wurden gesammelt, nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und durch langsames Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure wieder abgeschieden. Diese schönen Krystalle wurden vom Herrn Dr. Brezina gütigst einer krystallographischen Untersuchung unterzogen und er theilt uns darüber Folgendes mit.

Übereinstimmend mit den früher von Ditscheiner und mir untersuchten Präparaten.

	<u>Neu</u>	<u>Alt</u>
<i>ac</i>	100 001	73°57
<i>am</i>	100 110	73°55
<i>ap</i>	100 111	57·23
		67·11
		67·7

Unter Alt sind die Werthe Ditscheiner — gerechnet angegeben.

0·1642 Grm. bei 105° C. getrockneter Substanz gaben 0·0492 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{HCl}) + \text{PtCl}_4$ ¹
Pt.....	29·96	29·66

Die Wasserbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·1739 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 105° C. 0·0097 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{HCl}) + \text{PtCl}_4\text{H}_2\text{O}$ ¹
H ₂ O	5·58	5·20

Durch diese beiden Versuche ist, wie wir glauben, der Nachweis erbracht, dass die Bildung der Nicotinsäure aus unserer Isocinchomeronsäure weder von einer verunreinigenden $\alpha\beta$ -Säure herrühren kann, noch dass die Nicotinsäure von vorneherein unserer Säure beigemischt war.

Vielmehr geht aus diesen Thatsachen hervor, dass die Isocinchomeronsäure entweder die $\alpha\beta'$ - oder $\beta\beta'$ -Piridindicarbonsäure ist und deshalb nicht mit der Hantzsch-Epstein'schen $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure identisch sein kann.

Es wird daher im Interesse der Klarheit in der Literatur nothwendig sein, dass die genannten Forscher ihrer Säure einen anderen Namen beilegen.

Wir müssen uns nur noch über zwei Punkte äussern und zwar erstens über die vom Herrn Epstein² neuerdings versuchte Identificirung der $\alpha\alpha'$ -Säure mit der α -Pyridindicarbonsäure von Ramsay und ferner über das Chlorid der Isocinchomeronsäure.

Was nun den ersten Punkt betrifft, so gestehen wir, dass wir in dem Zurückgreifen auf die Säuren von Ramsay keinen Fortschritt zu erblicken vermögen. Die Säuren sind zu wenig scharf charakterisirt, als dass man sich mit einigem Erfolg auf eine Identificirung einlassen könnte. Wir haben es ausdrücklich in unserer Abhandlung ausgesprochen, dass keine der Ramsay-

¹ Pt = 194·4.

² Inaugural Diss. Leipzig 1885. Ann. Ch. Pharm. 231. S. I.

sehen Säuren ganz rein gewesen sein dürfte. Auch kam es uns nicht so sehr auf die Identificirung der Säuren an sondern vielmehr auf den Nachweis, dass Ramsay kein Picolin, sondern Lutidin oxydirt hat. Andererseits lässt uns die Gleichheit des Ausgangsmaterials verbunden mit seinen Angaben noch jetzt die Annahme sehr wahrscheinlich erscheinen, dass die beiden in der ersten Abhandlung erwähnten Dicarbonsäuren nicht ganz reine Isocinchomeronsäure respective Lutidinsäure waren. Der einzige Umstand, der von Epstein gegen die Identität der α -Pyridindicarbonsäure mit der Isocinchomeronsäure, falls letztere in der That Nicotinsäure liefern sollte, geltend gemacht wird, ist der, dass Ramsay beim directen Erhitzen als Zersetzungsproducte der Säure nur Pyridin und Kohlensäure und keine Monocarbonsäure beobachtet hat. Dass die Pyridindicarbonsäure (α -Pyridindicarbonsäure der zweiten Abhandlung) bei der Zersetzung Kohlensäure und Pyridin liefert, ist in der That von Ramsay beobachtet worden.

Ramsay hat also die Entstehung einer Monocarbonsäure nicht beobachtet, aber dass unter gar keinen Umständen daraus eine solche erhalten werden kann, wie Epstein behauptet, ist ein Schluss, der unserer Ansicht nach hier nicht statthaft ist. Dazu wäre vöorerst der Beweis nothwendig, dass Ramsay überhaupt darauf ausging eine Monocarbonsäure zu erhalten. Bei Ramsay ist von darauf abzielenden Versuchen nicht die Rede, vielmehr scheint aus dem Wortlaute der betreffenden Stellen in der Originalabhandlung hervorzugehen, dass ihm der Zerfall in Kohlensäure und Pyridin nur als Beweis dienen sollte für die Constitution als Pyridindicarbonsäuren und dass die theoretischen Betrachtungen, die wir heute damit verbinden, ihm ganz fern lagen. Wir müssen heute nachweisen, dass unter allen Umständen nur Pyridin entstehe, während er sich damit begnügte, zu constatiren, dass sich Pyridin überhaupt bilde. Das ist ein wesentlicher Unterschied, den Epstein nach unserer Ansicht übersehen hat und der es begreiflich erscheinen lässt, wenn Ramsay die eventuell entstehende Monocarbonsäure nicht beachtet hat.

Die auf α -Pyridindicarbonsäure bezügliche Stelle der Ramsay'schen Originalabhandlung lauten in wörtlicher Übersetzung:

Phil. Mag. V., Ser. 4, Seite 245 „Wird sie auf ihren Schmelzpunkt erhitzt, so zersetzt sie sich in Kohlensäure und Pyridin; ihre Formel ist daher zu schreiben $C_5H_3N(COOH)_2$ “.

Der Sinn, den Ramsay mit dieser Reaction verband, erhellt noch viel besser aus dem Umstande, dass er bei der β - und γ -Pyridindicarbonsäure constatirt, dass sie sich bei der Temperatur des siedenden Schwefels in Kohlensäure und Pyridin zersetzen. Ausserdem findet er es gar nicht auffällig, dass (Phil. Mag. V., Ser. 6, Seite 24) „die γ -Pyridindicarbonsäure wie ihre beiden anderen Isomeren sich beim Erhitzen auf 241 — 245° in Pyridin und Kohlensäure zersetzt“. Hätte dieser Ausdruck bei Ramsay die Bedeutung, die ihm Epstein zuschreibt, so müssten sich drei isomere Dicarbonsäuren in dieser Richtung unterscheiden. Es ist also evident, dass Ramsay nur sagen will: die drei Säuren entwickeln beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt Kohlensäure und es tritt dabei Pyridingeruch auf und sind daher als Pyridindicarbonsäuren zu betrachten.

Eine vollständige Identificirung mit den Ramsay'schen Säuren halten wir, wie bereits wiederholt hervorgehoben wurde, weder für möglich noch für nützlich. Andererseits glauben wir noch jetzt, dass die Wahrscheinlichkeit für unsere ursprüngliche Ansicht eine viel grössere ist als die für die von Epstein versuchte Identificirung der α -Pyridindicarbonsäuren mit seiner $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure.

Während Epstein die Identität der $\alpha\alpha'$ -Säure mit unserer Isocinchomeronsäure nicht mehr so sicher behauptet und sie von gewissen Bedingungen abhängig macht, nennt Engelmann¹ in einer gleich darauffolgenden Abhandlung die $\alpha\alpha'$ -Säure wieder schlechtweg Isocinchomeronsäure.

Mit dem Namen Isocinchomeronsäure kann nur die von uns dargestellte, bei der Spaltung Nicotinsäure liefernde, von der $\alpha\alpha'$ -Säure verschiedene Pyridindicarbonsäure bezeichnet werden.

In unserer ersten Abhandlung haben wir auch das nach der Vorschrift von Ramsay dargestellte Chlorid der Isocinchomeronsäure erwähnt. Dabei haben wir nur soviel an Reactionsproduct

¹ Ann. Ch. Pharm. 231. S. 55.

erhalten, dass wir den Schmelzpunkt, welcher bei $59\cdot8^{\circ}$ C. lag, bestimmen konnten. Da dieser Schmelzpunkt aber einen Hauptgrund für die Identificirung der $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure mit der Isocinchomeronsäure abgab, so haben wir die Darstellung des Chlorids der Isocinchomeronsäure wiederholen zu müssen geglaubt. Dieselbe geschah in gewöhnlicher Weise mit PCl_5 und nach dem Verjagen des Phosphoroxychlorids wurde das Chlorid abdestillirt. Dabei zersetzte sich ein ein grosser Theil und das überdestillirende Product erstarrte beim Stehen zu kleinen feinstrahlig gruppirten Nadeln, die nach dem Abpressen den Schmelzpunkt $57\text{--}59^{\circ}$ C. besaßen.

Eine Analyse war bei der geringen Menge nicht möglich, und wir konnten ausser dem Schmelzpunkt nur noch constatiren dass die Substanz chlorhaltig ist und dass sie sich mit heissem Wasser zersetzt.

Wir müssen daher auch hier unsere Behauptung, dass die nach derselben Methode unter ganz gleichen Bedingungen dargestellten Chloride der Isocinchomeronsäure und der α -Pyridindicarbonsäure fast bei der gleichen Temperatur schmelzen, vollkommen aufrecht erhalten.

Da die Isocinchomeronsäure aus den dargelegten Gründen mit der $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure nicht identisch ist, so sind die folgenden Dicarbonsäuren als feststehend zu betrachten:

	Schmelzpunkt
Chinolinsäure (α, β)	222—225°
Isocinchomeronsäure (α, β') oder ($\beta\beta'$)	236—237°
Cinchomeronsäure (β, γ)	249°
Lutidinsäure (α, γ)	219·5°
Hantz-Epstein'sche Säure .. (α, α')	236°

Wie schon hervorgehoben wurde, bieten die Schmelzpunkte ¹ beziehungsweise Zersetzungspunkte der Dicarbonsäuren, sowie die Beschreibung ihrer äusseren Eigenschaften und die ihrer

¹ Die Schmelzpunkte sind theilweise nach unserer Erfahrung auch von der Art des Erhitzens abhängig.

Salze, welche in der Regel als seideglänzende Nadeln, kreideweisse Krystalle, kurze Prismen etc. etc. angegeben werden, keine ausreichenden Anhaltspunkte für die Identificirung zweier zu vergleichender Säuren. Als wichtigstes und öfter einzig sicheres Unterscheidungsmittel kann nur die krystallographische Untersuchung der Salze und die Spaltung in Monocarbonsäuren dienen. Die von uns als Lutidinsäure seinerzeit beschriebene Pyridindicarbonsäure ist zwar durch ihren Zerfall in Isonicotinsäure charakterisirt, aber leider konnten wir von den Salzen keines in messbarer Form erhalten.

Um diesem Mangel zu beheben, haben wir das Studium der Salze der Lutidinsäure in dieser Richtung wieder aufgenommen und werden mit Hilfe eines krystallographisch bestimmten Salzes der Lutidinsäure eine vergleichende Untersuchung aller jener Säuren unternehmen, welche nach der Vermuthung von Ladenburg¹ mit der Lutidinsäure identisch sein sollen und es aus theoretischen Gründen sein müssten.

Über diese schon ziemlich vorgeschrittene Untersuchung hoffen wir bald berichten zu können.

¹ Berl. Ber. 1885, S. 916 u. 1593.