

Studien über stickstofffreie, aus den Pyridincarbon- säuren entstehende Säuren

(I. Mittheilung)

von

Prof. H. Weidel

c. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. October 1890.)

Vor mehreren Jahren habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Cinchomeronsäure ($C_7H_5NO_4$) unter Abgabe von Ammoniak die stickstofffreie Cinchonsäure¹ entsteht. Ähnliche Producte konnten durch die gleiche Behandlungsweise auch aus der Picolinsäure² und anderen Pyridin-carbonsäuren³ erhalten werden.

Die Cinchonsäure, deren Formel ($C_7H_8O_6$) aus der Analyse des krystallisirten Baryumsalzes⁴ abgeleitet wurde, liefert bei der trockenen Destillation unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure das Pyrocinchonsäureanhydrid ($C_6H_6O_3$), welches die Eigenschaft hat, durch die Aufnahme von Wasser und Wasserstoff in eine mit der Adipinsäure isomere Säure überzugehen, die bei 182° C. schmilzt.

Die Identität dieser Substanz mit Dimethylbernsteinsäure konnte damals nicht festgestellt werden, weil der Schmelzpunkt derselben von dem Entdecker⁵ unrichtig, zu 167° C., angegeben war, und hat sich aber später durch die Arbeiten Roser's⁶

¹ Diese Ber., 1874, 239.

² Ebenda, 1879, 460.

³ Monatshefte f. Chem., I, 36.

⁴ Ebenda, III, 602.

⁵ Har dmuth, Annal. d. Chem. u. Pharm., 192, 144.

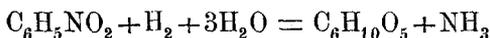
⁶ Berl. Ber., 15, 1318, 2012, 2347.

ergeben, da er das Pyrocinchonsäureanhydrid mit dem Dimethylfumarsäureanhydrid zu identificiren vermochte.

Trotz dieser Umsetzungen, welche die Cinchonsäure erleidet, konnte ein Einblick in die Constitution dieses Körpers nicht gewonnen werden. Es erschien daher wünschenswerth, durch ein erneutes Studium der stickstofffreien, aus den Pyridincarbon-säuren entstehenden Säuren zu Thatsachen zu gelangen, welche die Aufstellung von Constitutionsformeln ermöglichen.

Ich habe diese Studien der Einfachheit wegen mit den Pyridinmonocarbonsäuren begonnen, behalte mir aber vor, auch die mehrbasischen und die Oxypyridincarbon-säuren in den Kreis meiner Untersuchung zu ziehen.

Die drei bekannten Pyridinmonocarbonsäuren verhalten sich gegen die Einwirkung von Wasserstoff in alkalischer Lösung völlig analog und liefern, wie ich gleich vorausschicken will, im Sinne der Gleichung:



fast quantitativ zweibasische gesättigte Oxysäuren, welche sich von verschiedenen Adipinsäuren ableiten. Da diese Säuren die OH-Gruppe zu einer der COOH-Gruppen in der δ -Stellung besitzen, spalten sie Wasser ab und gehen zum Theile in Lactonsäuren über, so dass die aus den Pyridincarbon-säuren direct erhaltenen Reactionsproducte als Gemische der Oxysäuren und der entsprechenden Lactonsäuren zu bezeichnen sind.

Bevor ich in eine Darlegung des Verlaufes der Reaction ein-gehe, will ich über die Resultate der Versuche berichten.

I. Verhalten der Nicotinsäure.

Die Nicotinsäure ist gegen die Einwirkung von Natrium-amalgam ungleich widerstandsfähiger als die später zu be-sprechende Isonicotin- und Picolinsäure. In verdünnter, schwach alkalischer Lösung entlässt die Nicotinsäure kaum 10% ihres Stickstoffes als Ammoniak, dagegen bildet sie theils piperidin-artig riechende, flüchtige Producte, theils luftempfindliche, hydrirte Substanzen und liefert nur ganz geringe Mengen der stickstoff-freien Säure. Da ich aber nur dieses Product vorläufig in Berück-sichtigung zog, so war ich bemüht, die Bedingungen zu ermitteln,

unter welchen ein glatter Zerfall der Nicotinsäure erfolgt. Es hat sich denn auch ergeben, dass durch die Einwirkung von Natriumamalgam in sehr stark alkalischer Lösung eine günstige Ausbeute erzielt wird. Die besten Resultate erhielt ich bei Einhaltung der folgenden Mengenverhältnisse:

40 g Nicotinsäure werden in 0.8 l Wasser, dem 200 g Ätzkali zugegeben wurden, gelöst. Die Lösung wird hierauf zum Sieden erhitzt und dann so lange 4% Natriumamalgam portionenweise eingetragen, bis die allmählig eintretende Ammoniakentwicklung beendet ist. Selbstverständlich muss das während des Kochens verdampfende Wasser immer wieder ersetzt werden.

Die anfänglich farblose Flüssigkeit färbt sich intensiv gelb, erst dann entweicht Ammoniak. Nach drei bis vier Stunden tritt wieder Entfärbung ein und hört das Entweichen von Ammoniak auf. Nun wird die Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur schwach saueren Reaction versetzt, wenn nöthig filtrirt und hierauf zur Trockene abgedampft. Der Salzlückstand wird bis zur völligen Entziehung der darin befindlichen organischen Substanz mit absolutem Alkohol extrahirt. Durch Abdestilliren des Alkohols erhält man einen syrupösen Rückstand, der in der Regel noch erhebliche Quantitäten von Chlorkalium enthält. Die alkoholische Lösung desselben scheidet auf Zusatz eines gleichen Volumens Äther das Chlorkalium und gleichzeitig eine kleine Menge einer harzigen, stickstoffhaltigen Substanz ab. Nach dem Verjagen des Ätheralkohols hinterbleibt ein lichtgelb gefärbter Syrup, der in Wasser äusserst leicht löslich ist und durch Thierkohle vollständig entfärbt werden kann.

Die etwas concentrirte wässrige Lösung liefert beim Eindampfen im Vacuum eine fast farblose, zähflüssige Masse, die stark sauer reagirt und erst nach sehr langer Zeit (3—4 Monate) krystallinisch erstarrt. Die Krystalle sind ausserordentlich klein, sehr hygroskopisch und können von der dickflüssigen Mutterlauge kaum getrennt werden. Das Aussehen der Substanz erinnert lebhaft an das der Äpfelsäure. Ich konnte eine Analyse der Säure nicht vornehmen, da ich eine Reinigung durch Umkrystallisiren aus Wasser oder anderen Lösungsmitteln nicht erzielen konnte.

Die Salze, deren ich eine grosse Zahl dargestellt habe, sind in Wasser leicht löslich, aber nicht in krystallisirtem Zustande

zu erhalten, so dass auch diese Verbindungen zu einer Moleculargewichtsbestimmung nicht verwendet werden konnten.

Mit günstigerem Resultate habe ich versucht, ätherartige Verbindungen der Säure herzustellen. Behufs Gewinnung derselben wurde die Säure (1 Theil) in absolutem Alkohol (3 Theile) gelöst und hierauf mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Nach erfolgter Sättigung wurde erst der überschüssige Alkohol abdestillirt und dann im Vacuum bei 100° getrocknet, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu vertreiben. Der Rückstand wird dann nochmals in Alkohol gelöst und wieder mit Salzsäure behandelt. Als nun nach dem Verjagen des Alkohols der ölige Rückstand im luftleeren Raume erhitzt wurde, destillirte bei dem Drucke von 60 mm fast die ganze Masse zwischen 180° bis 245° C. unzersetzt über. Durch oftmalige Fractionirung konnte das Destillat in zwei Partien zerlegt werden, und zwar in einen Theil (a), der unter 60 mm Druck bei 184 — 187° B siedet und einen Antheil (b), der unter demselben Drucke zwischen 245 — 257° C siedet.

Untersuchung von a.

Dieser Theil stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, die einen schwach ätherartigen Geruch besitzt. Die Substanz ist specifisch schwerer als Wasser und löst sich in kaum nennenswerther Menge in demselben auf. Leicht ist diese chlorhaltige Substanz in Alkohol, Äther und Benzol löslich. Unter gewöhnlichem Luftdrucke destillirt, zersetzt sich die Verbindung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Der Siedepunkt liegt bei 184° (60 mm).

Die Analyse des Äthers ergab Werthe, aus welchen sich die Formel $C_{10}H_{17}ClO_4$ rechnet.

I. 0·2608 g Substanz gaben 0·4834 g Kohlensäure und 0·1695 g Wasser.

II. 0·4208 g Substanz gaben 0·2529 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{10}H_{17}ClO_4$
C	50·55	—	50·74
H	7·22	—	7·18
Cl	—	14·87	15·01

Der Äther ist leicht zersetzlich und verwandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 100° C. wieder in die ursprüngliche Säure. Leichter findet diese Zersetzung durch die Einwirkung verdünnter Laugen statt.

Für die Constitution bezeichnend ist sein Verhalten gegen die

Einwirkung von Natriumamalgam,

wodurch α -Methylglutarsäure erhalten wird. Leicht lässt sich diese Säure gewinnen, wenn man eine mit etwas Wasser verdünnte alkoholische Lösung des Äthers mit Schwefelsäure ansäuert und hierauf mit Natriumamalgam so behandelt, dass die Reaction der Flüssigkeit stets schwach sauer bleibt und die Temperatur sich zwischen 40 und 60° C. erhält. Es ist nothwendig, ungefähr das Dreifache der theoretischen Menge Natriumamalgam zu verwenden. Sobald das Amalgam verbraucht ist, wird die Flüssigkeit durch Zugabe von concentrirter Kalilauge stark alkalisch gemacht und dann so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Nach dem Verjagen des Alkohols wird die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe nimmt das Reactionsproduct ziemlich leicht auf und hinterlässt es nach dem Abdestilliren als farblosen Syrup, der, über Schwefelsäure gestellt, nach einigen Tagen zu krystallisiren beginnt. In der Regel erstarrt die ganze Masse und enthält nur eine kleine Menge einer nicht krystallisirenden Mutterlauge, die durch Absaugen entfernt werden kann. Die so gewonnene Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, Äther, Essigäther und Benzol nehmen sie in der Wärme auf. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol habe ich die Säure gereinigt und von constantem Schmelzpunkte erhalten; sie scheidet sich in kleinen, anscheinend prismatischen Kryställchen ab, die in der Flüssigkeit einen ziemlich starken Glanz besitzen, beim Liegen an der Luft aber opak werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 77·5° C. (uncorr.).

Die α -Methylglutarsäure ist zuerst von Wislicenus und Limpach¹ synthetisch dargestellt worden und wurde später von

¹ Annal. d. Chem. u. Pharm., 192, 134.

Kiliani¹ aus dem Saccharon durch Einwirkung von Jodwasserstoff gewonnen. Wislicenus und Limpach, sowie Kiliani, geben den Schmelzpunkt zu 76° C. an. Für diese Bestimmung haben sie die aus Wasser krystallisirte Säure verwendet. Ich habe einen Theil meiner Substanz aus Wasser umkrystallisirt und fand, wie Kiliani angibt, dass die Säure nur aus syrupdicken Laugen krystallisirt, dabei scheidet sie sich in ziemlich langen, spiessigen Krystallen ab, welche mehrfach am Rande der Flüssigkeit herauswachsen. Der Schmelzpunkt wurde nun bei 75·7° C. gefunden.

Die Analyse, welche ich mit der im Exsiccator getrockneten Säure ausführte, ergab Werthe, welche mit den für die Formel $C_6H_{10}O_4$ gerechneten völlig übereinstimmen.

0·3508 g Substanz gaben 0·6336 g Kohlensäure und 0·2151 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_{10}O_4$
C	49·25	49·31
H	6·81	6·84

Obzwar an der Identität meiner Säure mit der α -Methylglutarsäure nach den mitgetheilten Resultaten nicht zu zweifeln ist, habe ich doch noch das Silbersalz dargestellt und analysirt. Dasselbe scheidet sich aus einer mit Ammoniak genau neutralisirten wässerigen Lösung der Säure auf Zugabe von Silbernitrat ab und ist, wie Wislicenus angibt, ein weisses, amorphes Pulver, welches unempfindlich gegen Licht ist. Das bei 100° C. getrocknete Salz gab bei der Analyse:

0·2433 g Substanz gaben 0·1459 g Silber.

In 100 Theilen:

		$C_6H_8Ag_2O_4$
Ag	59·96	60·00

Die α -Methylglutarsäure kann lange Zeit auf 190° C. erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Durch dieses Verhalten ist sie leicht zu unterscheiden von der *n*-Propylmalonsäure,² welche

¹ Annal. d. Chem. u. Pharm., 218, 369.

² E. Fürth, Monatshefte f. Chem., 1888, 310.

beim Erhitzen auf diese Temperatur in Kohlensäure und Valeriansäure zerfällt.

Untersuchung von (b).

Der mit (b) bezeichnete Antheil stellt eine farblose, dickliche Flüssigkeit dar, die einen bitteren, brennenden Geschmack besitzt. Sie ist schwerer als Wasser und löst sich in demselben erst nach einiger Zeit theilweise auf, ist aber leicht in Alkohol, Äther und Benzol löslich. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz unter theilweiser Zersetzung, unverändert destillirt sie nur unter vermindertem Drucke. Der Siedepunkt liegt bei 245—247° bei 56 mm Druck.

Diese ätherartige Verbindung ist chlorfrei; sie gab bei der Analyse Zahlen, aus welchen sich die Formel $C_8H_{14}O_4$ berechnet:

- I. 0·2712 g Substanz gaben 0·5579 g Kohlensäure und 0·1703 g Wasser.
 II. 0·3252 g Substanz gaben 0·6666 g Kohlensäure und 0·2051 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_8H_{14}O_4$
C	56·10	55·90	55·81
H	6·97	7·00	6·97

Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 105° C. wird der Äther leicht und vollkommen verseift. Die zur Syrupsdicke concentrirte Lösung beginnt nach einiger Zeit zu krystallisiren und liefert eine Masse, die alle Eigenschaften der ursprünglichen, aus Nicotinsäure gewonnenen Säure zeigt.

Mit verdünntem Barytwasser verseift sich der Äther schon beim gelinden Erwärmen. Nach dem Ausfällen des Barytüberschusses mit Kohlensäure kann das Salz in Form einer gummiartigen, farblosen, leicht zerreiblichen Masse gewonnen werden, wenn die concentrirte Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet worden ist. Eine Baryumbestimmung, welche in einer bei 220° C. zur Gewichtconstanz getrockneten Probe ausgeführt wurde, lieferte:

0·6246 g Substanz gaben 0·4933 g Baryumsulfat.
In 100 Theilen:

Ba 46·43.

Die Formel $C_6BaH_8O_5$ verlangt einen Ba-Gehalt von 46·12⁰/₀. Dieselben Zahlen erhielt ich bei der Analyse des Baryumsalzes, welches ich aus der ursprünglichen Säure auf gleiche Weise dargestellt hatte (Ba 46·33).

Ich muss hiezu noch bemerken, dass weder durch Absättigen der Säure, welche durch Zersetzung des Äthers (*b*) gewonnen worden war, noch aus der ursprünglichen, direct aus Nicotinsäure erhaltenen stickstofffreien Säure mit Baryumcarbonat ein Salz von constanter Zusammensetzung erhalten werden konnte. Ein Verhalten, welches an das der Lactonsäuren erinnert.

Einwirkung von Jodphosphor.

Übergiesst man frisch bereiteten Jodphosphor (PJ_2), circa 5 Theile, mit dem Äther (*b*), der mit etwas Wasser verschüttelt wurde, so findet in Folge der Bildung von Jodwasserstoff und Jodphosphonium eine lebhafte Reaction statt. Nachdem sich die Einwirkung gemässigt hat, wird so lange erhitzt, bis aller Jodphosphor zerstört ist, dabei verflüchtigt sich etwas Jodäthyl. In der Retorte verbleibt eine hellgelb gefärbte, dicke Flüssigkeit, die weder durch langes Stehen, noch durch Abkühlen zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Durch Extraction mit absolutem Äther entzieht man der Masse eine jodhaltige Säure, die in Form eines ausserordentlich zersetzlichen, gelblichen Syrups erhalten wird, wenn das Lösungsmittel abdunstet. Diese Säure habe ich durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in das jodfreie Product verwandelt. Die Einwirkung muss bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden. Nach einigen Stunden schüttelt man die saure Flüssigkeit mit Äther mehrmals aus.

Die ätherische Lösung liefert die Säure zunächst in Form eines Syrups, der nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Die abgepressten Krystalle können durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden. Der Schmelzpunkt, der bei

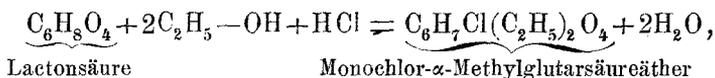
76° C. liegt, die Eigenschaften und die gefundene Zusammensetzung¹ beweisen die Identität mit der α -Methylglutarsäure.

Die Zusammensetzung der Äther, die Analyse des Baryumsalzes und die Bildung der α -Methylglutarsäure beweisen, dass die beiden Äther in letzter Linie Derivate einer Oxy- α -Methylglutarsäure sind, welche die Fähigkeit besitzt, ein Lacton zu bilden, also die OH-Gruppe in der γ - oder δ -Stellung enthält.

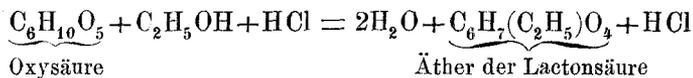
Diese Annahme ist in Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die Fittig² und seine Mitarbeiter im Verlaufe der schönen Untersuchungen über die Lactone und Lactonsäuren gemacht haben. Fittig gibt an, dass aus den Lactonen durch Einwirkung der Haloidsäuren die Halogensubstitutionsproducte der entsprechenden Säuren entstehen. So konnte aus Phenylbutyrolacton durch Bromwasserstoff die Phenylbrombuttersäure gewonnen werden. Henry³ hat das γ -Butyrolacton mit Jodwasserstoff in die γ -Jodbuttersäure verwandelt.

Leichter noch vollzieht sich die Reaction zwischen den Lactonen und den Haloidsäuren bei Gegenwart von Alkohol, wobei die Äther der betreffenden γ -chlor-, brom- oder jodhaltigen Säuren entstehen. Bredt⁴ hat auf diese Art aus dem Lacton der Isocaprinsäure den Äther der γ -Chlorisocaprinsäure erhalten.

Der Äther (a) bildet sich nach diesen Angaben aus der Oxy- α -Methylglutarsäure, beziehungsweise aus dem Lacton derselben im Sinne der Gleichung:



während der Äther (b) vermuthlich aus der Oxysäure dadurch entsteht, dass durch die wasserentziehende Wirkung der Salzsäure erst die Lactonbindung hervorgerufen und gleichzeitig Ätherification erfolgt, so dass



¹ Gefunden C=49.46% und H=6.90%.

² Berl. Ber., 17, 202. Moris, Annal. d. Chem. u. Pharm., 256, 157.

³ Compt. rend., 102, 369.

⁴ Berl. Ber., 19, 518.

der Äther der Lactonsäure gebildet wird. Demnach muss das aus Nicotinsäure entstehende Reactionsproduct als ein Gemisch von Oxy- α -Methylglutarsäure und der entsprechenden Lactonsäure betrachtet werden.

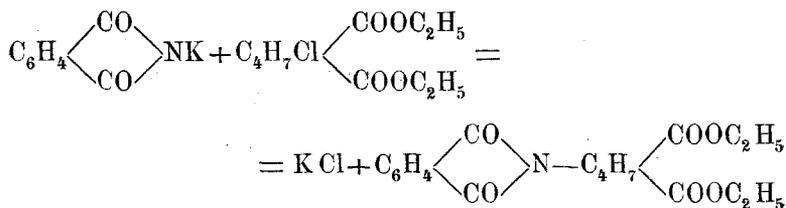
Das Verhalten des ursprünglichen Reactionsproductes macht es im hohen Grade wahrscheinlich, dass sich die OH-Gruppe zu einer der COOH-Gruppen in der δ -Stellung befindet, denn die γ -Lactonsäuren und Lactone der gesättigten Säuren sind ziemlich beständig, während das δ -Caprolacton (das einzig bekannte δ -Lacton einer gesättigten Säure) nach den Beobachtungen von Fittig und Wolff¹ schon durch Anziehung von Wasserdampf zum Theile in δ -Oxycapronsäure übergeht.

Die Annahme, dass das aus Nicotinsäure gewonnene Product ein δ -Lacton, respective eine δ -Oxy- α -Methylglutarsäure ist, wird durch die folgenden Versuche höchst wahrscheinlich gemacht.

Einwirkung des Äthers (α) auf Phtalimidkalium.

Gabriel² hat durch die Wechselwirkung von γ -Brompropylphtalimid auf Natriummalonsäureester ein Product dargestellt, aus welchem bei entsprechender Behandlungsweise δ -Amidovaleriansäure erhalten wurde. Durch Destillation dieser Säure konnte er das Piperidon gewinnen.

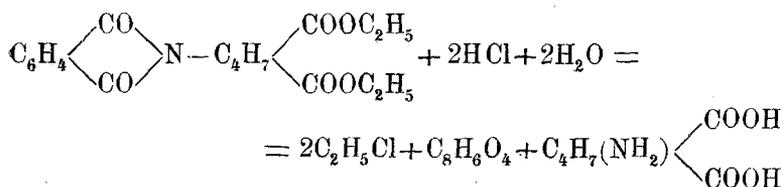
Durch die Einwirkung des Chlor- α -Methylglutarsäureäthers auf Phtalimidkalium war zu erwarten, dass im Sinne der Gleichung:



der Phtalylamido- α -Methylglutarsäureäther entsteht, der durch Behandlung mit Salzsäure.

¹ Ann. d. Chem. u. Pharm., 216, 135.

² Berl. Ber., 23, 1767.



in Amido- α -Methylglutarsäure, Phtalsäure und Chloräthyl zerfällt. Diese Amidosäure kann — vorausgesetzt, dass sie die NH_2 -Gruppe zu einer der COOH -Gruppen in der δ -Stellung besitzt — bei der trockenen Destillation unter CO_2 -Abspaltung Piperidon bilden.

Der Versuch hat gezeigt, dass das Piperidon wirklich entsteht, doch ist die Ausbeute sehr gering.

Lässt man äquimoleculare Mengen von Phtalimidkalium und Chlor- α -Methylglutarsäure aufeinander wirken, so findet bei 120° eine Reaction statt; um dieselbe zu beenden, wird die Temperatur langsam auf 160° gesteigert. Nach 3- bis 4stündigem Erhitzen unterbricht man und extrahirt die grauweiße, bröckliche Masse wiederholt mit Ligroin. Nach dem Verdunsten desselben bleibt ein öliges Rückstand, der krystallinisch erstarrt. Dieses Zwischenproduct wurde nicht erst gereinigt, sondern direct mit concentrirter Salzsäure bei 180°C . zersetzt.

Nach dem Erhitzen war eine reichliche Menge von Phtalsäure abgeschieden. Beim Öffnen des Rohres entweicht Chloräthyl. Die Flüssigkeit liefert nach dem Entfernen der Phtalsäure und dem Abdampfen einen syrupösen Rückstand, der in Wasser gelöst und mit Silberoxyd behandelt wurde. Der aus dieser entchlorten Flüssigkeit gewonnene Verdunstungsrückstand wurde aus einer kleinen Retorte destillirt. Unter Kohlensäureentwicklung tritt Zersetzung ein, es verflüchtigt sich ein öliges Product. Durch wiederholtes Destilliren liess sich dasselbe soweit reinigen, dass es zum Theile krystallisirte. Die krystallinische Ausscheidung wurde durch Absaugen auf einer porösen Platte von den öligen Bestandtheilen befreit und durch Sublimation völlig gereinigt. Die so gewonnene Substanz bildet kleine, farblose Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 36.8°C . besitzen. Schotten¹ gibt den

¹ Berl. Ber., 1888, 2942.

Schmelzpunkt des Piperidons zu 39—40° C. an. Meine Substanz zeigt die Löslichkeitsverhältnisse und die Reactionen des Piperidons, so dass an der Identität wohl kaum gezweifelt werden kann. Leider konnte ich eine Analyse nicht vornehmen, da die Ausbeute zu gering war. Aus 12 g Chlor- α -Methylglutarsäureäther erhielt ich nur einige Centigramme Piperidon. Der Grund liegt darin, dass der chlorhaltige Äther beim Erhitzen eine anderweitige Zersetzung erleidet und dass das Amidoprodukt bei der trockenen Destillation grösstentheils unter Ammoniakbildung und Abscheidung von Kohle total zersetzt wird. Nichtsdestoweniger wird durch die Bildung des Piperidons die δ -Stellung der OH-Gruppe in der Oxy- α -Methylglutarsäure höchst wahrscheinlich gemacht.

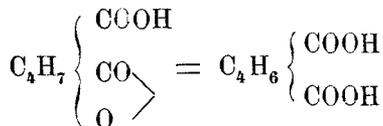
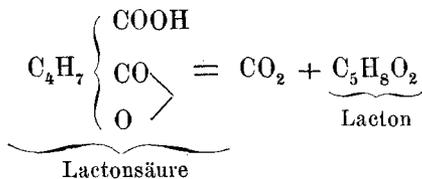
Das lactonsäureartige Verhalten des stickstofffreien Reactionsproductes der Nicotinsäure wird auch durch den Zerfall bei der

Trockenen Destillation

bestätigt. Nach Fittig¹ werden die Lactonsäuren bei der trockenen Destillation zersetzt und liefern:

1. Eine um 1 Molekül Kohlensäure ärmere einbasische ungesättigte Säure,
2. ein mit dieser ungesättigten Säure isomeres Lacton, und
3. eine oder mehrere, mit der angewandten Lactonsäure isomere zweibasische Säuren.

Demnach war zu erwarten, dass die aus Nicotinsäure gewonnene Substanz beim Zerfalle im Sinne der Gleichungen:



¹ Annal. d. Chem. u. Pharm., 255, 10.

eine zweibasische ungesättigte Säure $C_6H_8O_4$ und ein Lacton, beziehungsweise eine ungesättigte einbasische Säure $C_5H_8O_2$ liefert.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Man erhält diese Körper sowohl aus dem direct gewonnenen Reactionsproducte, als auch aus der Säure, welche durch Verseifen des Äthers (*b*) dargestellt wurde, wenn man diese Substanzen aus einer Retorte unter vermindertem Drucke destillirt. Dabei geht, sobald die Temperatur über $200^\circ C.$ gestiegen ist, unter Kohlensäureentwicklung ein hellgelb gefärbtes Oel über, welches beim Abkühlen zum Theile krystallisirt. Nur eine sehr geringe Menge der Säure wird unter Abscheidung von Kohle zerstört.

Die Krystalle (*a*₁) können vom öligen Antheile (*b*₁) durch Absaugen mit der Pumpe getrennt werden. Die Krystalle sind in Wasser leicht löslich und werden durch wiederholtes Umkrystallisiren endlich in Form kleiner, körniger, anscheinend monokliner, schwach glänzender Krystalle erhalten, die einen constanten, bei $133\cdot5^\circ C.$ liegenden Schmelzpunkt besitzen.

Die Säure ist in Wasser und Alkohol leicht, etwas schwieriger in Äther löslich. Benzol vermag sie nicht in Lösung zu bringen. Die Säure enthält Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

Die Analyse ergab Werthe, welche mit den für die Formel $C_6H_8O_4$ gerechneten völlig übereinstimmen.

0·2651 g Substanz gaben 0·4871 g Kohlensäure und 0·1345 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$\underline{C_6H_8O_4}$
C	50·11	50·00
H	5·63	5·55

Die Krystallwasserbestimmung zeigt, dass die lufttrockene Säure ein Molekül Wasser enthält:

0·2998 g Substanz verloren bei $100^\circ C.$ 0·0347 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$\underline{C_6H_8O_4 + H_2O}$
H ₂ O	11·57	11·11

Die Constitution dieser ungesättigten Säure habe ich nicht ermittelt, sondern nur nachgewiesen, dass sie leicht wieder in α -Methylglutarsäure verwandelt werden kann, wenn eine verdünnte Lösung mit Natriumamalgam längere Zeit erwärmt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol wurde der Schmelzpunkt bestimmt und zu 75° C. gefunden, daraus geht die Identität hervor.

Das ölige Product (b_1) habe ich behufs Reinigung in Äther aufgenommen und mit kohleensaurem Natron, welches mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet war, öfters geschüttelt, um die Säuren zu entfernen. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein öliges Rückstand, der im Vacuum, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirt werden konnte. Nach wiederholter Rectification erhielt ich eine farblose, ölige Flüssigkeit, die einen schwachen aromatischen Geruch besitzt und bei dem Drucke von 56 mm bei $222\text{--}226^{\circ}$ C. siedet. Das Öl wird vom Wasser erst nach längerer Zeit gelöst und erteilt demselben eine saure Reaction, durch Zugabe von Natriumcarbonat scheidet sich aus dieser Lösung ein Theil des Öles wieder ab. Verdünnte Laugen nehmen die Substanz leicht auf; aus diesen Lösungen, vorausgesetzt, dass sie nicht allzu verdünnt sind, scheidet Salzsäure die Verbindung wieder ölig ab. Die Verbindung verhält sich ähnlich wie das δ -Caprolacton und dürfte wohl als δ -Valerolacton zu bezeichnen sein.

Die Analyse lieferte indess Zahlen, welche mit den für das Lacton $C_5H_8O_2$ gerechneten nicht hinreichend übereinstimmen. Ich erhielt C 58.82% und H 7.35% , während die Theorie C 60% und H 8% verlangt. Ich beabsichtige daher grössere Mengen dieses Körpers darzustellen und vollends zu reinigen, was mir bei der geringen Menge bisher noch nicht möglich war.

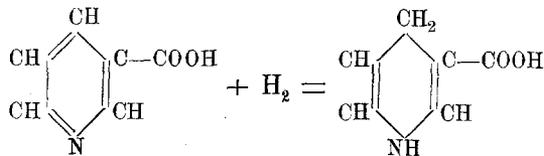
Die mitgetheilten Resultate sprechen für die Richtigkeit der Ansicht, dass die aus der Nicotinsäure entstehende stickstofffreie Substanz ein Gemisch der zweibasischen δ -Oxy- α -Methylglutarsäure und der Lactonsäure darstellt. Mit dieser Auffassung stehen die Resultate, die durch die Untersuchungen über Dehydracetsäure,

¹ Haitinger, Monatshefte f. Chem., 6, 105. Feist, Annal. d. Chem. u. Pharm., 257, 253.

Cumalinsäure¹ und den Äthoxyl- α -Pyridincarbonsäureäther² gewonnen wurden, in nahem Zusammenhange.

Diese Säuren liefern bei der Einwirkung von Ammoniak Producte, die der Pyridinreihe angehören und sind nach den Untersuchungen von Guthzeit und Dressl, sowie von Feist als δ -Lactone ungesättigter Säuren zu betrachten. Dass die Pyridincarbonsäuren δ -Lactonsäuren zu bilden vermögen, erscheint daher von besonderem Interesse. Selbstverständlich sind diese Lactonsäuren, beziehungsweise Oxydicarbonsäuren, Derivate von gesättigten Säuren, da sich ihre Bildung unter Wasserstoff und Wasseraufnahme vollzieht.

Der Verlauf der Reaction, durch welche aus der Nicotinsäure die δ -Oxysäure gebildet wird, lässt sich — wie ich glaube — ziemlich ungezwungen erklären, und zwar wird zunächst aus der Nicotinsäure durch die Aufnahme von H_2 ein leicht zersetzliches Dihydroproduct gebildet, gleichzeitig muss bei Annahme der gebräuchlichen Nicotinsäureformel eine Verschiebung der doppelten Bindungen erfolgen, wie dies durch das folgende Schema zum Ausdrucke gebracht wird:



Ein derartig constituirtes Hydroproduct muss unbedingt in der ersten Phase vorgebildet werden, denn keine der bekannten Pyridincarbonsäuren zerfällt bei der Behandlung mit Alkalien unter Ammoniakabspaltung in stickstofffreie Producte, während der Dihydrocollidindicarbonsäureäther von Hantsch,³ der in Bezug der Vertheilung der Wasserstoffatome mit der angenommenen Hydronicotinsäure analog constituirte ist, sowohl bei der Einwirkung von Salzsäure, als auch durch Alkalien unter Ammoniakabspaltung in stickstofffreie Producte zerfällt.

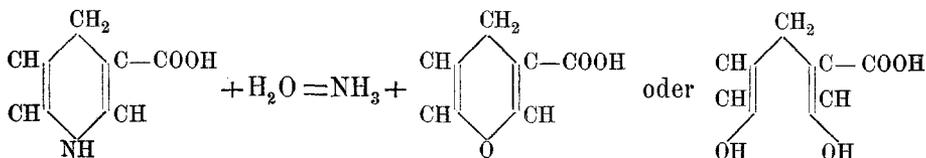
Die intermediär gebildete Hydronicotinsäure kann durch die Einwirkung von Wasser zersetzt werden, so dass die NH-Gruppe

¹ Pechmann, Berl. Ber., 1884, 2384.

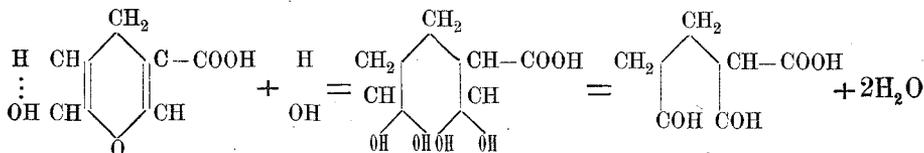
² Guthzeit u. Dressl, Ebenda, 1889, 1413.

³ Annal. d. Chem. u. Pharm., 215, 11.

als NH_3 eliminirt und durch O, beziehungsweise durch $(\text{OH})_2$ Sinne im der Gleichung



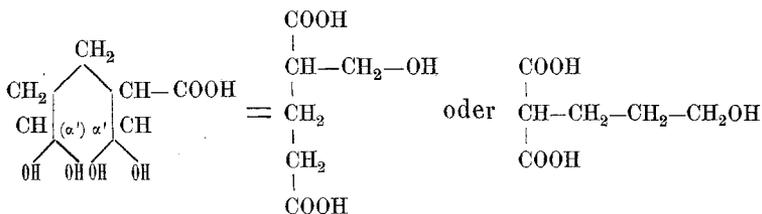
substituirt wird. Durch den weiteren Eintritt von 2 Molekülen Wasser könnten nun die doppelten Bindungen gelöst werden, und es müsste ein Dialdehyd von folgender Constitution zu Stande kommen:



Solche Dialdehyde sind aber gegen die Einwirkung von Alkalien äusserst empfindlich und lagern sich, wie dies schon von Debus¹ für das Glyoxal gezeigt wurde, in die Oxysäuren um.

Glyoxal wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Alkalien in Glycolsäure verwandelt. In ähnlicher Weise wird auch *o*-Phtalaldehyd in Phtalid,² das Terephtalaldehyd in *p*-Oxymethylbenzoësäure umgewandelt.

In der alkalischen Lösung wird sich aller Erwartung nach auch die Umlagerung dieses aus Nicotinsäure entstandenen Dialdehyds vollziehen, und es wird sich, je nachdem die Bildung der COOH-Gruppe an der α - oder α' -Stelle erfolgt, in der durch das Schema ersichtlich gemachten Weise



¹ Annal. d. Chem. u. Pharm., 110, 323.

² Hjelt, Berl. Ber., 1885, 2879.

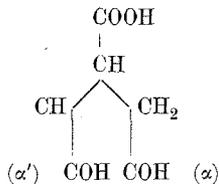
eine δ -Oxy- α -Methylglutarsäure oder eine δ -Oxy-*n*-Propylmalonsäure bilden können.

Die δ -Oxy-*n*-Propylmalonsäure konnte ich unter den Reactionsproducten nicht auffinden, sie scheint überhaupt nicht gebildet worden zu sein, denn sonst hätte ich aus den Äthern bei der Reduction neben α -Methylglutarsäure *n*-Propylmalonsäure bekommen müssen.

Ich habe mich bemüht, die einzelnen Zersetzungsphasen festzuhalten, habe aber, da die intermediär gebildeten Producte ausserordentlich zersetzlich sind, bis jetzt nur negative Resultate erzielt. Erst in letzter Zeit konnte ich einer Dihyronicotinsäure habhaft werden, die, sowie mir ausreichendes Untersuchungsmaterial zur Verfügung steht, näher untersucht werden soll.

II. Verhalten der Isonicotinsäure.

Die Isonicotinsäure muss bei gleicher Reactionsweise endlich unter Abgabe von Ammoniak ein Dialdehyd intermediär bilden, welches die durch die Formel ausgedrückte Zusammensetzung



besitzt. Dieses Dialdehyd wird in der alkalischen Lösung eine Umlagerung erfahren, durch welche, gleichgiltig ob die Bildung der COOH-Gruppe an der α - oder α' -Stelle erfolgt, eine δ -Oxyäthylbernsteinsäure entstehen wird.

Diese Voraussetzung ist durch die Versuche bestätigt worden. Man erhält das stickstofffreie Zersetzungsproduct aus Isonicotinsäure sehr leicht, denn sie gibt bei der Einwirkung von Natriumamalgam den Stickstoff sehr rasch und quantitativ als Ammoniak ab. Die Darstellung wird auf folgende Weise durchgeführt:

In die zum Sieden erhitzte Lösung von 30 g isonicotinsäurem Natron in 1·2 l Wasser wird 4% Natriumamalgam eingetragen. Dadurch nimmt die Flüssigkeit allmählig eine intensiv gelbe Farbe an und beginnt Ammoniak zu entwickeln. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen entfärbt sich die Lösung und wird, da der

Zersetzungsprocess nunmehr beendet ist, mit Salzsäure angesäuert und hierauf zur Trockene abgedampft. Der Salzlückstand wird öfters mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach dem Abdestilliren erhält man einen gelblich braun gefärbten Syrup, der in Ätheralkohol aufgenommen wird, um eine kleine Menge von Chlor-natrium zu entfernen. Der Rückstand, welcher nach dem Verjagen des Äthers und Alkohols erhalten wird, kann in wässriger Lösung entfärbt werden.

Die Säure krystallisirt, wenn die zur Syrupsdicke eingedampfte Lösung einige Monate im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen wird. Die ganz erstarrte Masse kann durch Anrühren mit etwas Ätheralkohol so weit gebracht werden, dass durch Absaugen eine Trennung der Lauge vorgenommen werden kann. Die Krystalle sind ausserordentlich klein, sind zerfliesslich und können durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden, weil diese Lösung wieder einer langen Zeit bedarf, um kleine, von der Mutterlauge kaum zu trennende Krystalle abzuschneiden. Auch durch andere Lösungsmittel konnte ein besseres Resultat nicht erzielt werden.

Die Salze der Säure sind so wie die Salze der δ -Oxy- α -Methylglutursäure amorph. Ich habe weder die Salze noch die Säure analysirt.

Die Äther, welche durch die Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf die Säure entstehen, haben sich zu einer näheren Untersuchung geeignet. Die Darstellung derselben habe ich in der früher beschriebenen Weise vorgenommen.

Die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung wird nach dem Verjagen des überschüssigen Alkohols im Vacuum destillirt, zwischen 185 und 250° C. geht die ganze Masse unzersetzt über. Durch systematisches Fractioniren kann das Rohdestillat in zwei constant siedende Theile zerlegt werden. Die Fraction (a_2) siedet unter 63 mm Druck bei 188—191° C., der zweite Theil (b_2) bei 240—244° C.

Untersuchung von (a_2).

Die Fraction (a_2) ist ein vollkommen farbloses, chlorhaltiges Öl, welches specifisch schwerer als Wasser ist. Die Substanz ist nahezu geruchlos und in Wasser so gut wie unlöslich. Die

gewöhnlichen Lösungsmittel, wie Benzol, Äther und Alkohol, nehmen den Äther in jedem Verhältnisse auf. Der Siedepunkt liegt unter 63 mm Druck bei 189° C.

Die Analyse ergab Zahlen, die mit den für die Formel $C_{10}H_{17}ClO_4$ gerechneten vollkommen übereinstimmen.

I. 0·2134 g Substanz gaben 0·4018 g Kohlensäure und 0·1376 g Wasser.

II. 0·5002 g Substanz gaben 0·2998 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{10}H_{17}ClO_4$
C	51·13	—	50·74
H	7·13	—	7·18
Cl	—	14·82	15·01

Der Äther lässt sich durch Erhitzen mit Wasser auf 100° unter Abspaltung von Salzsäure verseifen und in die ursprüngliche Säure rückverwandeln, die aus der Lösung leicht durch Abdampfen wieder gewonnen werden kann.

Untersuchung von (b_2).

Der zweite, zwischen 240 und 244° siedende Antheil ist chlorfrei und stellt eine dicke, farblose, ölige Masse dar, die, auf –20° abgekühlt, zähflüssig wird. Der Siedepunkt konnte der geringen Quantität wegen nicht genau ermittelt werden, er dürfte um 240° C. liegen (bei 60 mm).

Die Analyse ergab Werthe, die zur Formel $C_8H_{12}O_4$ führten:

0·2712 g Substanz gaben 0·5579 g Kohlensäure und 0·1703 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_8H_{12}O_4$
C	56·10	55·81
H	6·97	6·97

Der Äther lässt sich leicht verseifen und liefert durch geeignete Behandlung mit Barytwasser ein Baryumsalz, welches eine amorphe, farblose, gummiartige Masse darstellt. Eine Baryumbestimmung, die ich in einer bei 220° zur Gewichtskonstanz

getrockneten Probe ausgeführt habe, ergab einen auf die Formel $C_6H_8BaO_5$ stimmenden Werth:

0·6948 g Substanz gaben 0·5482 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	$C_6H_8BaO_5$
Ba	46·57
	46·12

Die aus dem Barytsalze durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure hergestellte Säure ist identisch mit dem ursprünglichen, aus Isonicotinsäure gewonnenen Reactionsproducte, wie dies die folgenden Versuche zeigen.

Einwirkung von Jodphosphor.

Wird der Äther *b* oder die durch Natriumamalgam aus Isonicotinsäure gewonnene oder die aus dem Äther *a* abgeschiedene Säure mit Jodphosphor behandelt, so entsteht eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_9JO_4$.

Die Reaction wird mit Vortheil in folgender Weise ausgeführt: 20 g Jodphosphor (PJ_2) werden mit einer Lösung von 5 g Substanz in Wasser (sp. Gew. 1·3) übergossen; sobald sich die anfänglich eintretende stürmische Reaction mässigt, erwärmt man so lange auf 100°, bis der Überschuss des Jodphosphors zersetzt ist, wozu allenfalls noch einige Tropfen Wasser beizugeben sind.

Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer strahlig krystallinisch gelb gefärbten Masse; sie wird auf einem Saugfilter von den sauren Mutterlaugen befreit, dann auf Thonplatten ausgebreitet und im Exsiccator getrocknet.

Das fein gepulverte Rohproduct wird mit Chloroform gewaschen, um freies Jod zu entfernen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigäther kann die Substanz in farblosen, kleinen, monoklinen, zu Krusten verwachsenen Krystallen erhalten werden; dieselben sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Äther, Essigäther, Benzol und Alkohol leicht löslich. In Wasser ist die Verbindung zerfliesslich, die Lösung erleidet aber bei längerem Stehen Zersetzung. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 152° C. (uncorr.); etwas über diese Temperatur erhitzt, tritt Zersetzung ein.

Die Analyse, die mit einer im Vacuum getrockneten Substanz ausgeführt wurde, gab Zahlen, die mit den für die Formel $C_6H_9JO_4$ gerechneten vollkommen übereinstimmen:

I. 0·4731 g Substanz gaben 0·4705 g Kohlensäure und 0·1409 g Wasser.

II. 0·4102 g Substanz gaben 0·3522 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_9JO_4$
C	27·12	—	26·47
H	3·30	—	3·30
J	—	46·40	46·69

Die Säure ist als Monojodäthylbernsteinsäure zu bezeichnen, weil sie, mit Zink und Schwefelsäure behandelt, Äthylbernsteinsäure liefert. Diese Umsetzung findet schon bei niederer Temperatur statt. Nach beendeter Einwirkung wird durch Ausschütteln mit Äther der Flüssigkeit das Reactionsproduct entzogen, es hinterbleibt als licht gefärbter Syrup, der bald krystallinisch erstarrt.

Die Krystalle sind in Benzol leicht löslich und besitzen, daraus umkrystallisirt, alle Eigenschaften, die Huggenberg¹ für die Äthylbernsteinsäure angibt, der Schmelzpunkt wurde bei 98·7° C. (uncorr.) gefunden.

Die Analyse der krystallwasserfreien, getrockneten Substanz ergab Zahlen, die die erwartete Identität zweifellos erscheinen lassen:

0·2955 g Substanz gaben 0·5399 g Kohlensäure und 0·1825 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_{10}O_4$
C	49·82	49·31
H	6·86	6·84

Wird eine wässerige Lösung der jodhaltigen Säure mit Silberoxyd gelinde erwärmt, so bildet sie unter Abscheidung von

¹ Annal. d. Chem. u. Pharm., 192, 149.

Jodsilber ein lösliches Silbersalz, welches durch Abdampfen in Form kleiner perlmutterglänzender Krystallschuppen gewonnen werden kann.

Das Silbersalz ist ziemlich beständig, selbst gegen Lichteinfluss, und liefert bei der Analyse Zahlen, die zur Formel $C_6H_7AgO_4$ führten.

0·3034 g Substanz gaben 0·3248 g Kohlensäure, 0·0779 g Wasser und 0·1305 g Silber.

In 100 Theilen:

		$C_6H_7AgO_4$
C	29·19	28·68
H	2·85	2·78
Ag	43·01	43·02

Die durch Schwefelwasserstoff entsilberte Lösung des Salzes liefert ein Product, welches mit der ursprünglich gewonnenen Oxyäthylbernsteinsäure identisch ist; denn dieses gibt bei Behandlung mit Jodphosphor wieder Monojodäthylbernsteinsäure.

Die aus Isonicotinsäure gewonnene stickstofffreie Säure ist wohl als δ -Oxyäthylbernsteinsäure zu bezeichnen, weil sie in analoger Weise wie die früher beschriebene δ -Oxy- α -Methylglutarsäure entsteht und bei den angeführten Reactionen (Ätherbildung, Zusammensetzung der Salze, Einwirkung von Jodphosphor) ihr lactonartiges Verhalten documentirt.

III. Verhalten der Picolinsäure.

Mit derselben Leichtigkeit wie die Isonicotinsäure entlässt auch die Picolinsäure ihren Stickstoff als Ammoniak bei der Einwirkung von Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung.

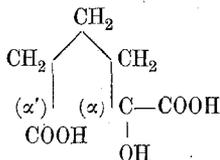
Die Darstellung des stickstofffreien Reactionsproductes nimmt man genau so vor, wie es bei der Isonicotinsäure angegeben ist, und treten dieselben Erscheinungen auf, die dort beobachtet worden sind.

Die Substanz ist ebenfalls nur schwierig im krystallinischen Zustande erhältlich, zerlegt sich zum Theile beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser und bildet flüchtige Producte, auf deren nähere Untersuchung ich wegen Mangel an

Material vorläufig nicht eingehen konnte. Diese Zersetzlichkeit ist offenbar die Ursache, dass die Zahlen, die ich seinerzeit bei der Analyse dieser Substanz erhalten habe, unrichtig sind, denn damals habe ich für die Analyse die Säure bei 120° C. zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Säure, die im Aussehen den Reactionsproducten der Nicotin- und Isonicotinsäure gleicht, liefert nur amorphe, für eine Untersuchung ungeeignete Salze. Ätherartige Producte werde ich erst, sobald ich in den Besitz von Picolinsäure gelangt sein werde, darstellen.

Aus der Picolinsäure kann, nach dem früher dargelegten Reactionsverlaufe, durch die Einwirkung von Natriumamalgam nur eine Säure entstehen, deren Constitution durch die Formel



ausgedrückt wird, welche als δ -Oxy-*n*-Adipinsäure zu bezeichnen ist, denn die Entstehung einer Ketoaldehydsäure, welche hervorgehen müsste, im Falle sich die Umlagerung an der α -Stelle vollziehen würde, ist von vornherein nicht wahrscheinlich. Dass wirklich eine Säure von obiger Zusammensetzung gebildet wird, erscheint durch die Resultate, welche ich durch die

Einwirkung von Jodphosphor

erzielte, bestätigt, denn es bildet sich aus dem aus Picolinsäure gewonnenen Producte die normale Adipinsäure. Die Darstellung derselben verwirklicht man auf folgende Art:

10 g einer syrupdicken Lösung des Reactionsproductes (spec. Gew. 1.3) werden mit 20 g Jodphosphor (PJ₂) zusammengebracht, sobald die eintretende heftige Reaction sich mässigt, wird erhitzt bis aller Jodphosphor zerstört ist.

Die dicke, hellgelb gefärbte Masse wird mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahirt, nach dem Abdestilliren des Äthers erhält man eine ölige Flüssigkeit, die alsbald krystallinisch erstarrt. Durch Absaugen der Mutterlauge wird die krystallinische

Ausscheidung vorgereinigt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigäther völlig rein erhalten. Dieses Product liefert, aus Wasser krystallisirt, grosse, farblose, zu Drusen verwachsene, schwach glänzende Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 151°C . (uncorr.) besitzen.

Dieser Schmelzpunkt, sowie die Analyse zeigen, dass die Substanz identisch mit der von Arppe¹ zuerst dargestellten Adipinsäure ist:

0.2904 g Substanz gaben 0.5308 g Kohlensäure und 0.1819 g Wasser.

In 100 Theilen

		$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$
C	49.84	49.31
H	6.95	6.84

Die kleine Schmelzpunktdifferenz (Arppe gibt $148\text{--}149^{\circ}$ an) liess mir es anfänglich zweifelhaft erscheinen, ob wirklich Adipinsäure vorlag, und ich habe deshalb das Ammonsalz, welches Arppe krystallographisch bestimmt hat, ebenfalls dargestellt, mit diesem verglichen und dadurch meine Zweifel behoben.

Das Ammonsalz scheidet sich beim langsamen Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure in glasglänzenden, farblosen Tafeln ab, die eine ziemliche Grösse erreichen. Das Salz ist krystallwasserfrei. Die Ammonbestimmung, die mit der im Vacuum getrockneten Substanz ausgeführt wurde, ergab:

0.2712 g Substanz lieferten 0.2852 g Platin.

Daher enthalten 100 Theile:

		$\text{C}_6\text{H}_8(\text{NH}_4)_2\text{O}_4$
NH_3	18.40	18.83

Herr Prof. v. Lang, der die Güte hatte, den krystallographischen Vergleich vorzunehmen, theilt Folgendes mit:

Krystallsystem: $ac = 98^{\circ}16'$

$a : b : c = 0.9830 : 1 : 0.6919$

Beobachtete Formen: 100, 110, 011, $\bar{2}01$.

1) Annal. d. Chem. u. Pharm., 149, 220.

Diesem Axensystem entsprechen die Winkel:

	<u>Arppe</u>
100 . 001 = 81°44'	82°
110 . $\bar{1}10$ = 110 52	114
001 . 0 $\bar{1}1$ = 88	87

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche 100.

Demnach sind die untersuchten Krystalle mit den von Arppe gemessenen identisch.

Die Bildung der *n*-Adipinsäure macht es wahrscheinlich, dass das Reactionsproduct der Picolinsäure als δ -Oxy-*n*-Adipinsäure aufzufassen ist.

Ich behalte mir vor, die Richtigkeit dieser Auffassung durch weitere Untersuchungen, die ich auch auf die mehrbasischen Pyridincarbonsäuren ausdehnen werde, zu beweisen.