

# Über die Zersetzung der $\alpha'$ -Oxynicotinsäure durch nascirenden Wasserstoff

von

**Th. v. Smoluchowsky.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. December 1893.)

Bekanntlich hat die Untersuchung<sup>1</sup> der stickstofffreien, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Pyridinmono- und dicarbonsäuren entstehenden Producte ergeben, dass diese dadurch aus letzteren hervorgehen, dass Wasserstoffaufnahme erfolgt und der Complex  $-\text{CH} = \text{N} - \text{CH} =$  endlich in  $-\text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 -$  umgewandelt wird und so  $\delta$ -Oxylactonsäuren, beziehungsweise  $\delta$ -Oxy-Dicarbonsäuren entstehen. Es war von Interesse, festzustellen, wie sich Oxypyridincarbonsäuren der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff gegenüber verhalten würden, und ich habe daher die  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure, die verhältnissmässig leicht in grösserer Menge erhältlich ist, einer solchen Untersuchung unterworfen.

Das Ausgangsmaterial wurde dargestellt nach den Angaben von Pechmann<sup>2</sup> aus der Cumalinsäure, respective ihrem Methyläther. Die rohe  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure erhielt ich in Form eines röthlichen Pulvers, welches durch Kochen mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Sie bildete dann ein rein weisses, krystallinisches Pulver, welches den von Pechmann angegebenen Schmelzpunkt ( $303^\circ \text{C.}$ ) zeigte. Derselbe bewies die Identität und Reinheit meines Präparates.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 11, 501; 13, 578; 13, 840.

<sup>2</sup> Berl. Ber., XVII, 936; XVII, 2384. — Ann., 264, 261.

**Einwirkung von Natriumamalgam auf  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure.**

Vorversuche haben gezeigt, dass der Verlauf der Reaction bei Einwirkung von Natriumamalgam auf  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure kein so glatter ist, wie dies bei Pyridincarbonensäuren beobachtet wurde, und zwar werden je nach Concentration und Alkalität die verschiedenen Zersetzungsproducte in wechselnder Quantität gebildet, von welchen nur zwei in gut charakterisirbarem Zustande zu erhalten sind. Da ich die letzteren in erster Reihe in Berücksichtigung zog, stellte ich Versuche an, unter welchen Bedingungen sich die Ausbeute an denselben am günstigsten gestalte. Bei Einhaltung der folgenden Vorschrift ergaben sich die besten Resultate:

20 g reiner  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure wurden in 1 l heissen Wassers gelöst, mit der berechneten Menge (circa 8 g) Natriumcarbonat neutralisirt und zum Kochen gebracht. Dann wurde 4-procentiges Natriumamalgam portionenweise eingetragen, wobei in kurzer Zeit lebhaft Ammoniakentwicklung erfolgte und sich die Flüssigkeit schwach gelb färbte. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure neutralisirte ich partiell den Überschuss des Alkalis, wobei ich jedoch darauf achtete, dass die Reaction immer schwach alkalisch bleibe. Nach etwa vier Stunden Kochens, während welcher Zeit die verdampfte Wassermenge stets erneuert wurde, hatte die Ammoniakentwicklung ihr Ende erreicht.

Nach dem Erkalten neutralisirte ich die Lösung, filtrirte von einigen Flocken ab und dampfte im Wasserbade ein.

Als das Natriumsulfat sich abzuscheiden begann, wurde die Masse behufs Freimachung der sauren Zersetzungsproducte noch mit 7 g Schwefelsäure versetzt und hierauf bis zur Trockene eingedampft.

Die so gewonnene Salzmenge extrahirte ich bis zur völligen Erschöpfung mit heissem 96<sup>0</sup>/<sub>100</sub>igem Alkohol am Rückflusskühler.

Die geringe Quantität der in den Alkohol gegangenen Natriumsalze wurde durch Einengen der vereinigten, gelb gefärbten, alkoholischen Lösungen und Behandeln derselben mit Ätheralkohol beseitigt. Nach dem Verjagen des letzteren

erfolgte die weitere Reinigung des erhaltenen Productes. Dasselbe wurde mit Barytwasser bis zur bleibenden alkalischen Reaction gekocht, dann das so gebildete Baryumsalz der Zersetzungsproducte mittelst verdünnter Schwefelsäure zerlegt, der Überschuss der letzteren durch Kochen mit Bleicarbonat entfernt und nach dem Filtriren des Niederschlages das entstandene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei befreite Flüssigkeit erreichte bei Wasserbadtemperatur syrupöse Consistenz und wurde hierauf über Schwefelsäure langsam abdunsten gelassen. In wenigen Tagen schieden sich nun aus dem hellgelb gefärbten Syrup reichliche Mengen von Krystallen ab. Als eine Vermehrung derselben nicht mehr zu beobachten war, wurden diese abgesaugt und einige Male aus Wasser umkrystallisirt. Diese Operation verursachte namhafte Verluste, da den Krystallen hartnäckig Mutterlauge anhaftet, die sich nur schwer beseitigen lässt. Die Ausbeute an krystallisirenden Substanzen belief sich im günstigsten Falle auf 25% der in Verwendung genommenen  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure, während von den syrupös bleibenden Producten circa 70% erhalten wurden. Sie erhöhte sich auch nicht, wenn während der Einwirkung des Natriumamalgams durch Einleitung von Kohlensäure das freie Alkali neutralisirt wurde. In letzterem Falle sank die Ausbeute an Krystallen auf etwa 15% herab.

In stark alkalischer Lösung trat die Zersetzung der  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure nur in untergeordneter Weise ein; denn als ich eine Lösung von 30 g  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure und 100 g Ätzkali in circa 500  $cm^3$  Wasser mit einem bedeutenden Überschuss von Natriumamalgam während 8 Stunden behandelte, war nur eine schwache Ammoniakentwicklung zu erkennen und wurde aus der Lösung nach dem Neutralisiren fast die Hälfte der  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure wieder gewonnen. Der Theil, welcher Zersetzung erfuhr, lieferte kaum nennenswerthe Mengen der krystallisirenden Substanzen, hauptsächlich aber die syrupöse Masse.

Die nach dem beschriebenen Verfahren gewonnene krystallisirende Ausscheidung ist auch nach dem wiederholt vorgenommenen Umkrystallisiren keine einheitliche Substanz, denn sie konnte nicht von constantem Schmelzpunkt erhalten

werden und erwies sich bei genauer Betrachtung als ein Gemisch zweier krystallisirender Körper. Die Trennung dieser beiden war mir lange unmöglich, trotzdem dieselben eine ziemlich differente Löslichkeit in Wasser besitzen. Erst durch Verwendung von Essigäther als Lösungsmittel vermochte ich dieselbe durchzuführen. In dem Gemisch der beiden ist eine Substanz (*a*) vorhanden, welche in Essigäther ziemlich leicht löslich ist und daher von der zweiten Verbindung (*b*), die vom Essigäther nur sehr schwer und in der Wärme aufgenommen wird, getrennt werden konnte. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus Essigäther führte nicht zum Ziele, und ich musste durch wiederholte Auflösung der einzelnen Krystallfractionen, Vereinigen der Ausscheidungen von gleichem Schmelzpunkte und Wiederumkrystallisiren die Trennung vervollständigen. Als endlich die beiden Körper soweit isolirt waren, dass sie gleichen Schmelzpunkt zeigten, habe ich jeden für sich aus Wasser umkrystallisirt.

Die Verbindung (*a*) ist stickstofffrei, (*b*) hingegen enthält Stickstoff. Durch die Reinigung mit Essigäther gelingt es auch, die letzten Spuren des syrupösen Zersetzungsproductes (*c*) der  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure vollständig zu entfernen.

#### Untersuchung von (*a*).

Der mit (*a*) bezeichnete Körper stellt sich nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser und nach Entfärbung mit Thierkohle als eine rein weisse, gut krystallisirende Substanz dar, die den Schmelzpunkt  $141^{\circ}$  C. (uncorr.) besitzt. Wird eine verdünnte, wässrige Lösung der Säure, die ich mit Rücksicht auf die späteren Ausführungen als Iso- $\alpha$ -Methylglutaconsäure bezeichnen will, allmählig im Exsiccator verdunsten gelassen, so scheidet sich die Säure nicht selten in wohlausgebildeten, monoklinen Prismen ab, die eine beträchtliche Grösse erreichen, und welche einen lebhaften Glasglanz besitzen.

Herr Hofrath v. Lang hatte die Güte, eine Untersuchung der Krystalle auszuführen und theilt hierüber Folgendes mit.

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

Elemente:  $a : b : c = 0.8360 : 1 : 0.4558$ ,

$$\eta = 100^\circ 33'$$

beobachtete Formen: 100, 110, 101,  $\bar{1}01$ .

Gerechnete normale Winkel:

$$100.001 = 79^\circ 27'$$

$$100.101 = 53^\circ 28'$$

$$101.\bar{1}01 = 56^\circ 45'$$

$$\bar{1}01.\bar{1}00 = 69^\circ 47'$$

$$100.110 = 39^\circ 25'$$

$$110.\bar{1}10 = 101^\circ 10'$$

$$110.101 = 62^\circ 37'$$

$$110.10\bar{1} = 74^\circ 31'$$

Habitus: Die Krystalle sind nach der  $x$ -Axe verlängert und bilden Prismen, die aus den Flächen 100,  $\bar{1}01$ , 101 gebildet sind, wobei dieselben in der angegebenen Reihenfolge entwickelt sind.«

Die Säure ist leicht in kaltem Wasser, reichlich aber in der Hitze löslich. Alkohol und Essigäther nehmen sie ebenfalls leicht auf, Äther nur schwer, und Schwefelkohlenstoff nahezu gar nicht. Sie ist krystallwasserfrei.

Die Elementaranalysen, welche ich mit der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz vornahm, ergaben folgende Zahlen, aus welchen die Formel  $C_6H_8O_4$  gerechnet werden konnte.

- I. 0.2393 g Substanz lieferten 0.4364 g Kohlensäure und 0.1198 g Wasser.
- II. 0.2254 g Substanz gaben 0.4128 g Kohlensäure und 0.1133 g Wasser.
- III. 0.2154 g Substanz gaben 0.3927 g Kohlensäure und 0.1122 g Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.	III.	Gerechnet für $C_6H_8O_4$
C . . . . .	49.74	49.95	49.72	50.00
H . . . . .	5.56	5.59	5.79	5.55

Behufs Feststellung der Basizität der Säure habe ich das Baryum- und das Silbersalz derselben hergestellt und analysirt. Das Baryumsalz erhielt ich auf folgende Weise.

Die in Wasser gelöste Säure wurde mit Baryumcarbonat in der Hitze bis zum schwachen Überschuss versetzt und nach dem Filtriren die klare Flüssigkeit am Wasserbade eingengt, hierauf zum Krystallisiren hingestellt. Da das Baryumsalz auch in kaltem Wasser ungemein leicht löslich ist, so schieden sich erst aus der syrupösen Masse Häute und Krusten ab. Ich habe dieselben in wenig Wasser gelöst, dann mit Alkohol das Salz gefällt, abgesaugt, neuerdings in wenig heissem Wasser gelöst und über Schwefelsäure verdampfen lassen. Nach einigen Tagen erfolgte Abscheidung einer krümeligen Substanz, die mikrokristallinische Structur zeigte.

Die Baryumbestimmung, die mit dem bei 210° bis 220° C. zur Gewichtsconstanz gebrachten Pulver ausgeführt wurde, ergab:

1·1124 g Substanz lieferten 0·9277 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen

	Berechnet für $C_6H_6O_1Ba$
Ba . . . . .	49·04
	49·10

Eine andere Partie der Säure wurde mit Barytwasser gekocht, bis die Reaction bleibend alkalisch war, bei Siedehitze durch Einleiten von Kohlensäure vom Barytüberschuss befreit, filtrirt, eingedampft und in der oben beschriebenen Weise behandelt. Eine Analyse des gewichtsconstant gewordenen Salzes ergab in Übereinstimmung mit der bereits mitgetheilten folgende Zahlen:

0·2598 g Substanz lieferten 0·2156 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen

Ba . . . . . 48·81

Das Silbersalz wurde als ziemlich voluminöser Niederschlag erhalten durch Schütteln einer erwärmten, wässrigen

Lösung der Säure mit Silberoxyd, wobei der Verbrauch des letzteren nur langsam erfolgte. Nach längerer Zeit, bis die Flüssigkeit neutral reagierte, filtrirte ich den Überschuss des Silbersalzes ab. Beim Erkalten schieden sich weisse krystallinische Krusten an den Rändern ab, die rasch von der Flüssigkeit befreit und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet werden mussten, weil sie im feuchten Zustande sowohl beim Liegen an der Luft, als auch durch die Einwirkung des Lichtes theilweise Zersetzung erfahren.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes lieferte folgende Zahlen:

0·1615 g der Substanz gaben 0·0945 g Silber.

In 100 Theilen

	Berechnet für $C_6H_6O_4Ag_2$
Ag . . . . . 58·51%	60·33

Das Silbersalz lässt sich auch gewinnen durch Umsetzung einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Silbernitrat. Vermischt man die halbwegs concentrirten Lösungen der beiden Substanzen, so scheidet sich das Salz infolge seiner Schwerlöslichkeit in Form kleiner mikroskopischer Blättchen ab, welche, wie die folgenden mit im Vacuum getrockneter Substanz vorgenommenen Bestimmungen zeigen, identisch sind mit dem in der vorhin beschriebenen Weise dargestellten Product:

- I. Die Silberbestimmung ergab in 0·1998 g Substanz 0·1188 g Silber.
- II. 0·6338 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4654 g Kohlensäure, 0·1021 g Wasser und 0·3809 g Silber.

In 100 Theilen

			Berechnet für $C_6H_6O_4Ag_2$
C . . . . .	I.	II.	20·11
H . . . . .	—	20·03	1·68
Ag . . . . .	—	1·79	60·33
	59·46	60·10	

Die folgenden Reactionen geben einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution dieser nach den analytischen Ergebnissen der Säure und der Salze offenbar ungesättigten Säure.

### Einwirkung von Brom.

Bei Einwirkung von Brom sowohl auf die in wenig Wasser vertheilte, fein gepulverte Säure als auch auf die wässrige Lösung findet Addition statt, und es bildet sich ein gut krystallisirendes Bromproduct.

Dasselbe habe ich dadurch gewonnen, dass ich in die wässrige Lösung der Säure (1 Mol.: 1 Mol.) Brom einfließen liess. Dieses wird sofort aufgenommen, wobei bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet, und erst wenn ein kleiner Überschuss eingetragen ist, nimmt die Flüssigkeit eine gelblichrothe Färbung an.

Bromüberschuss wird durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Da das entstandene Bromadditionsproduct in wässriger Lösung unter Abspaltung von Bromwasserstoff Zersetzung erleidet, habe ich die Flüssigkeit wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der das entstandene Product leicht aufnimmt. Nach dem Verjagen des Äthers verbleibt eine weisse, deutlich krystallisirte Masse, die ich von dem kleinen Quantum anhaftender Mutterlauge durch Absaugen und Aufstreichen auf Thonplatten befreite.

Die Krystalle zeigen einen constanten Schmelzpunkt von  $160^{\circ}$  C. (uncorr.), bei welcher Temperatur Zersetzung eintritt.

Dieselben sind im Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther kaum löslich. Das Bromproduct ist ziemlich zersetzlich und färbt sich namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit rasch braun.

Die Brombestimmungen, die ich mit im Vacuum getrockneter Substanz verschiedener Bereitung ausgeführt habe, ergaben:

I. In 0·1553 g Substanz 0·1763 g Bromsilber.

II. In 0·1746 g Substanz 0·2130 g Bromsilber.



In 100 Theilen

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_8O_4Br_2$
Br . . . . .	48·31	51·91	52·63

Diese Zahlen zeigen, dass die Säure 2 Atome Brom addirt hat, und die Bildung dieser Verbindung ist somit ein Beweis, dass die ursprüngliche Säure als ungesättigt anzusehen ist.

Ebenso leicht nimmt die Iso- $\alpha$ -Methylglutaconsäure Wasserstoff auf und geht in die gesättigte  $\alpha$ -Methylglutarsäure über.

### Einwirkung von Jodwasserstoff.

Die feingepulverte Säure (*a*) wurde mit der 15- bis 20-fachen Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1·96) im geschlossenen Rohre 5 Stunden lang bei der Temperatur von 170—190° C. erhalten. Nach dieser Zeit zeigte sich der Röhreninhalt von ausgeschiedenem Jod tief dunkelbraun gefärbt und beim Öffnen des erkalteten Rohres entwich eine kleine Quantität eines gasförmigen Productes. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser stark verdünnt, und hierauf im Kohlensäurestrom abdestillirt, um die Hauptmenge des Jods und der Jodwasserstoffsäure zu verjagen. Sodann entfernte ich das noch vorhandene Jod durch anhaltendes Einleiten von Wasserdampf und fällte in der so erhaltenen farblosen Flüssigkeit die Jodwasserstoffsäure mit Silbersulfatlösung. Das Filtrat vom Jodsilber wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach dem Entfernen des Schwefelsilbers die gebildete Schwefelsäure durch Kochen mit Bleicarbonat beseitigt. Nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff concentrirte ich nun die Lösung und stellte sie in den Exsiccator. Beim langen Stehen derselben schieden sich ansehnliche Mengen von Krystallen darin ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge befreit wurden. Aus Wasser, eventuell unter Anwendung von Thierkohle, wiederholt umkrystallisirt, zeigten sie den Schmelzpunkt 75° C. (uncorr.). Für die Analyse aus Benzol umkrystallisirt, ergab die Säure den Schmelzpunkt 77° C. (uncorr.), was, ebenso wie die Löslichkeitsverhältnisse und das Aussehen der Krystalle, die an

der Luft opak werden, die Identität des Reductionsproductes mit der  $\alpha$ -Methylglutarsäure<sup>1</sup> beweist.

Die Elementaranalyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche einen weiteren Beweis für die Identität liefern.

0·2287 g verbrannten zu 0·4129 g Kohlensäure und 0·1435 g Wasser.

In 100 Theilen

	Berechnet für $C_6H_{10}O_4$
C . . . . . 49·24	49·31
H . . . . . 6·98	6·85

Ausser der von mir erhaltenen Iso- $\alpha$ -Methylglutaconsäure wurden noch zwei nach der Formel  $C_6H_8O_4$  zusammengesetzte Säuren beschrieben, welche ebenfalls bei ihrer Reduction  $\alpha$ -Methylglutarsäure liefern können. Es sind dies die von Conrad und Guthzeit<sup>2</sup> erhaltene  $\alpha$ -Methylglutaconsäure und die von Weidel aus dem stickstofffreien Zersetzungsproduct der Nicotinsäure gewonnene Substanz. Weidel's Säure dürfte, trotzdem eine kleine Differenz in Bezug auf den Schmelzpunkt obwaltet, identisch mit der  $\alpha$ -Methylglutaconsäure sein, wie dies die später folgende Zusammenstellung zeigen wird, und ist bestimmt verschieden von der aus  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure erhaltenen Säure. Behufs Sicherstellung dieser Verschiedenheit habe ich aus einer kleinen Menge der aus  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure dargestellten Säure, welche Prof. Weidel mir zu überlassen die Güte hatte, durch allmähliges Abdunsten einer sehr verdünnten wässerigen Lösung grössere Krystalle der Säure zu erhalten getrachtet. Die auf diese Art in der That gewonnenen Krystalle sind, wie die folgende von Herrn Hofrath v. Lang ausgeführte krystallographische Untersuchung zeigt, bestimmt verschieden von der Iso- $\alpha$ -Methylglutaconsäure.

<sup>1</sup> H. Weidel, Monatshefte für Chemie, 1890, 505, 506.

<sup>2</sup> Annalen, 222, S. 259.

Krystallsystem: asymmetrisch.

Elemente:  $a : b : c = 0.9152 : 1 : 0.9540$

$bc = 70^\circ 33'$   $ca = 66^\circ 13'$   $ab = 55^\circ 56'$ .

Beobachtete Flächen: (100), (010), (001), (101), (011), ( $\bar{1}10$ ), (210), (111).

Zur Berechnung wurden folgende beobachtete Winkel verwendet:

$$100.010 = 109^\circ 37'$$

$$110.010 = 59 \quad 57$$

$$100.111 = 67 \quad 20$$

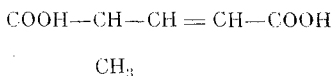
$$010.111 = 69 \quad 40$$

$$010.011 = 47 \quad 30$$

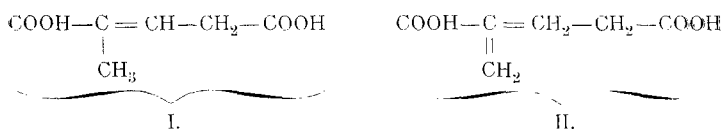
Weiters zeigen vergleichende Reactionen, die ich mit beiden Säuren vorgenommen habe, auf das deutlichste die Verschiedenheit der beiden Säuren und weisen auf die Identität Weidel's Säure mit  $\alpha$ -Methylglutaconsäure hin.

	Iso- $\alpha$ -Methylglutaconsäure Smoluchowski	$\alpha$ -Methylglutaconsäure Conrad und Guthzeit	Zersetzungsproduct $C_6H_8O_4$ aus $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure Weidel
Krystallform	monosymmetrisch	—	asymmetrisch
Wassergehalt	frei	—	ein Molekül Wasser
Schmelzpunkt	141°	137°	133.5°
Verhalten gegen Silbernitrat	gibt in der mit Ammoniak neutrali- sirten Lösung bei mässiger Con- centration keinen Niederschlag	gibt in der mit Ammoniak neutrali- sirten Lösung einen Niederschlag	gibt in der mit Ammoniak neutrali- sirten Lösung einen Niederschlag
Verhalten gegen Bleissig	gibt einen weissen, im Überscusse des Fällungsmittels lös- lichen Niederschlag	gibt einen Nieder- schlag	gibt einen weissen, im Überscusse unlöslichen Nieder- schlag

Die  $\alpha$ -Methylglutaconsäure, welche Conrad und Guthzeit aus dem Dicarboxylglutaconsäureester synthetisch dargestellt haben, hat die nachstehende Constitutionsformel:



Da nur drei strukturverschiedene, nach der Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  zusammengesetzte Säuren existiren können, welche bei der Reduction  $\alpha$ -Methylglutarsäure liefern, so müsste meine als Iso- $\alpha$ -Methylglutaconsäure bezeichnete Verbindung die durch eine der folgenden Formeln zum Ausdruck gebrachte Constitution besitzen:



Obzwar ich eine endgiltige Entscheidung, welche von beiden Formeln meiner Säure zugesprochen werden muss, noch nicht treffen kann, so glaube ich doch schon jetzt annehmen zu können, dass die Formel I die Zusammensetzung derselben ausdrückt, zumal die Bildung einer nach der Formel II constituirten Säure mit Rücksicht auf das bekannte Verhalten der Methyleneomalonsäure, die analog mit der Formel II constituiert ist, eine geringe Wahrscheinlichkeit besitzt.

#### Untersuchung von (b).

Die mit (b) bezeichnete Substanz wurde zur völligen Reinigung, nachdem sie durch Essigäther von (a) abgetrennt war, wiederholt unter Anwendung von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt.

Beim Verdunsten der wässerigen Lösung scheidet sie sich in schönen Blättchen ab, die durchsichtig und farblos sind, beim Liegen an der Luft jedoch opak werden. Messbare Individuen konnten nicht erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei  $182-183^\circ \text{C}$ . (uncorr.) Bei dieser Temperatur tritt Zersetzung ein. Leicht löslich ist die Substanz in kaltem und warmem Wasser, andere Lösungsmittel nehmen sie nur schwer oder gar nicht auf. Die Verbindung hat saure Eigenschaften und enthält Stickstoff, sowie Krystallwasser.

Die Analysen der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz lieferten folgendes Ergebniss:

- I. 0·1932 g gaben 0·3578 g Kohlensäure und 0·1076 g Wasser.  
 II. 0·1987 g gaben bei einem Barometerstande von 746 mm und einer Temperatur von 18° C. 17·8 cm<sup>3</sup> Stickstoff.

In 100 Theilen

	I.	II.
C .....	50·51	—
H .....	6·19	—
N .....	—	10·15

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>, die 50·35% Kohlenstoff, 6·29% Wasserstoff und 6·80% Stickstoff erfordert.

Die Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100° vollständig entweicht, wie die folgenden Bestimmungen zeigen.

- I. 0·2193 g Substanz verloren bei 100° 0·0261 g Wasser.  
 II. 0·2249 g Substanz verloren bei 100° 0·0262 g Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N+H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O .....	11·90	11·65	11·18

Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge konnten Salze nicht hergestellt werden, wohl aber wurde eine Aciditätsbestimmung durchgeführt.

0·04605 g trockene Substanz verbrauchten 38·3 cm<sup>3</sup> einer Natronlauge vom Gehalte 0·000325 g NaOH pro Kubikcentimeter, somit 0·01245 g NaOH zur Neutralisirung. Die Annahme einer Carboxylgruppe erfordert 27·9% NaOH; gefunden wurden 27·1%.

Daraus geht hervor, dass die Verbindung eine einbasische Säure ist. Sie liefert weder mit Platinchlorid, noch mit Goldchlorid Doppelverbindungen.

Ich habe versucht, durch Reduction der Substanz mit Zinkstaub in höherer Temperatur eine Base zu erhalten. Der Versuch hat gezeigt, dass hiebei gasige Zersetzungsproducte, unter

Anderem auch Ammoniak, gebildet werden, dass aber weder Pyridin, noch Substanzen, die mit diesem ähnlich sind, entstehen.

Die Substanz ist, wie der folgende Versuch beweist, als Amid der vorhin beschriebenen Iso- $\alpha$ -Methylglutaconsäure zu betrachten. Erhitzt man die Substanz in einem Silberkolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden ist, mit concentrirtem Barytwasser während längerer Zeit (circa 10 Stunden), so findet eine träge Ammoniakentwicklung statt. Sobald dieselbe beendet ist, kann aus der Flüssigkeit durch Ausfällen des Baryums mit Schwefelsäure und hinterherige Behandlung dieser Lösung in derselben Weise wie früher beschrieben mit Bleicarbonat, eine Säure gewonnen werden, die nach entsprechender Reinigung den Schmelzpunkt von  $141^{\circ}$  besitzt und daher identisch ist mit der Iso- $\alpha$ -Methylglutaconsäure, zumal auch die äusseren Eigenschaften und die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Körper vollständig übereinstimmen. Die Menge des Amids, die ich zu diesem Versuche verwenden konnte, war leider zu gering, um auch eine Analyse des Zersetzungsproductes ausführen zu können.

#### Untersuchung von (c).

Die dicklichen Laugen, welche durch Absaugen von den krystallisirenden Substanzen (a) und (b) gewonnen wurden, scheiden bei längerem Stehen noch eine kleine Menge derselben ab und trocknen endlich nach einiger Zeit zu einem gelb bis rothbraun gefärbten dicken Syrup ein, der selbst nach monatelangem Stehen nicht krystallisirte. Derselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und besitzt stark saure Reaction.

Da vorauszusehen war, dass in dieser Masse noch die beiden krystallinischen Producte enthalten sind, so habe ich zunächst versucht, durch Herstellung von Salzen eine Trennung der Körper durchzuführen. Zu diesem Ende habe ich die verdünnte, wässerige Lösung derselben mit Silberoxyd geschüttelt. Nach dem Filtriren scheidet sich aus der Flüssigkeit eine kleine Menge eines schwer löslichen Silbersalzes ab, das nach dem Zersetzen etwas Iso- $\alpha$ -Methylglutaconsäure liefert, und daneben anscheinend dasselbe syrupöse Product.

Da eine vollständige Trennung auf diese Art nicht durchzuführen war, habe ich die Baryum- und Bleiverbindungen aus dem Syrup (*c*) hergestellt. Auch diese Salze sind weder zum Krystallisiren zu bringen, noch ermöglichen sie eine durchgreifende Abscheidung der vorhandenen Substanzen (*a*) und (*b*).

Ebenso ungünstig ist der Versuch ausgefallen, mit Hilfe der Ester eine Trennung herbeizuführen. Das Esterificiren gelingt leicht, wenn man den im Vacuum getrockneten Syrup in absolutem Alkohol auflöst und mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure längere Zeit erhitzt. Der aus dieser Reaction mit Wasser ausgeschiedene Ester bildet nach dem Trocknen eine dickliche Flüssigkeit, welche zum allerkleinsten Theil im Vacuum zwischen 170—190° C. destillirt. Der grössere Theil geht erst über 223° unter Zersetzung über, welche Fraction nach dem Verseifen wieder etwas Säure vom Schmelzpunkte 141° C. liefert. Constant siedende, also reine Producte konnten auch auf diese Art nicht erhalten werden.

Da die Möglichkeit vorlag, dass bei der Zersetzung der  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure erst eine Reduction der Hydroxylgruppe erfolgt, wodurch eine Säure gebildet würde, welche identisch wäre mit der von Weidel durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nicotinsäure gefundenen  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure, so habe ich versucht, durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid und Alkohol zu dem beschriebenen chlorhältigen Äther<sup>1</sup> zu gelangen, der bei 184° siedet.

Ich habe den im Vacuum getrockneten Syrup in Phosphor-oxychlorid gelöst und mit der circa dreifachen Menge Phosphor-pentachlorid am Wasserbade längere Zeit erhitzt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Phosphoroxychlorids im Vacuum habe ich die rückbleibende, dunkelbraun gefärbte, zähflüssige Masse mit absolutem Alkohol behandelt, wobei starke Erwärmung eintrat. Als nach beendeter Reaction der überschüssige Alkohol im Vacuum verdunstet worden war, extrahirte ich das Ganze mit absolutem Äther. Derselbe löste den Ester und hinterliess eine dunkel gefärbte, schmierige Masse. Aus der

<sup>1</sup> Weidel, Monatshefte für Chemie, 1890, 504.

ätherischen Lösung erhielt ich eine dickliche Flüssigkeit, die auffallenderweise sich als chlorfrei erwies und welche ohne Zersetzung zu erleiden nicht destillirt werden konnte. Analysen und die Äthoxylbestimmung lieferten Zahlen, welche zu keiner möglichen Formel führten, offenbar darum, weil eine Abtrennung der in dieser Substanz noch immer vorhandenen Iso- $\alpha$ -Methylglutaconsäure nicht durchführbar war.

Dieser Versuch beweist, dass in dem syrupösen Zersetzungsproducte (c) gewiss nicht die  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure enthalten sein kann, da ich sonst den unzersetzt destillirenden Äther dieser Säure, beziehungsweise das dieser Säure entsprechende chlorhältige Product erhalten hätte.

Alle sonstigen Versuche, die mit diesem Zersetzungsproducte (c), welches in überwiegender Quantität aus der  $\alpha'$ -Oxy-nicotinsäure gebildet wird, unternommen wurden, führten leider zu keinem Resultat, so dass ich über die Constitution dieses Productes nichts ermittelt habe.

---

Die mitgetheilten Thatsachen zeigen, dass die  $\alpha'$ -Oxy-nicotinsäure zwar auch, wie die bereits untersuchten Carbonsäuren des Pyridins, durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff unter Abspaltung von Ammoniak eine stickstofffreie Säure bildet und dass hier wie dort das  $\alpha'$ -Kohlenstoffatom zur Erzeugung der Carboxylgruppe herangezogen wird. Über den Verlauf der Reaction jedoch und über die wahrscheinliche Bildung von aldehydartigen Zwischenproducten, die offenbar auch hier eintritt, lässt sich vorläufig nichts Bestimmtes aussprechen, da ich weder die Zusammensetzung, noch die Constitution eines der Hauptzersetzungsproducte ermitteln konnte, und die Entstehung der Iso- $\alpha$ -Methylglutaconsäure allein nicht ausreichend für eine Erklärung ist, umsomehr, als die Bildung dieser ungesättigten Säure in einer Wasserstoff entwickelnden Flüssigkeit gewiss eine sehr auffällige Erscheinung ist. Wahrscheinlich dürfte dieselbe durch eine secundäre, erst hinterher sich einstellende Reaction erfolgen.

Die Hydroxylgruppe scheint einen wesentlichen, bestimmenden Einfluss auf den Verlauf des Hydrirungsprocesses zu



haben. Da jedoch voraussichtlich nur die in der  $\alpha$ -Stellung befindlichen Hydroxyle diesen Einfluss ausüben, so beabsichtige ich durch die Untersuchung einer  $\gamma$ -Oxypyridinsäure weitere Erfahrungen zu sammeln und behalte mir eine Mittheilung in dieser Richtung vor.

Es sei mir hier gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Weidel für die vielfache Unterstützung im Laufe dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

---