

505. H. Weidel: Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

[Der Kais. Akad. d. Wissenschaften vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1879.]
(Eingegangen am 13. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Picolin.

Eine Reihe von Oxydationsprodukten, welche ich aus den Alkaloiden erhalten habe, wie die Nicotinsäure ¹⁾, die Cinchomeron- und Oxycinchomeronsäure aus dem Cinchonin ²⁾ und Cinchonidin ³⁾, endlich die Berberonsäure aus dem Berberin ⁴⁾ geben bei der trockenen Destillation ihrer Kalksalze als Hauptprodukt Pyridin, während wieder andere, wie die Cinchonin- und Chinolsäure bei dieser Operation Chinolin liefern.

Dieselben Zersetzungsprodukte geben, wenn auch weit weniger glatt, die meisten Alkaloide selbst.

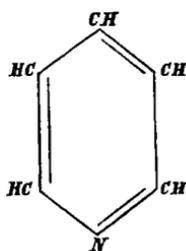
Ein Zusammenhang dieser stickstoffhaltigen Säuren mit dem Pyridin und Chinolin ist nach diesem Zerfall wohl ausser Zweifel und darum schien es mir dringend geboten, eine umfassende Untersuchung derselben durchzuführen, um nicht allein die Kenntniss dieser Basen, sondern auch die der Alkaloide und deren Oxydationsprodukte zu erweitern.

Zwar sind schon einige Glieder der Pyridinreihe, wie Pyridin ⁵⁾, Picolin ⁶⁾, Collidin ⁷⁾, künstlich dargestellt worden, allein die bei diesen Synthesen sich abspielenden Vorgänge sind so wenig einfach, die Mengen der hierbei entstehenden Basen so nebensächlich, die Operationen so tief eingreifend, dass dieselben weder die Constitution dieser Verbindungen aufklären, noch deren Beziehungen zu anderen bekannten Körpern feststellen.

Trotz alledem sprach Körner schon vor geraumer Zeit die Ansicht aus, dass das Pyridin ein dem Benzol analog constituirter Körper sei, in welchem ein CH durch N vertreten ist.

Diese Hypothese drückt sich in dem Schema:

Fig. 1.



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 328.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 176.

³⁾ Berichte d. k. Akad. der Wissensch. II, Abth. 72, 8.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 410.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI. 329 u. 197, 359.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 281.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 294.

aus, und hat sich fast allgemein Geltung verschafft, da sich mit Zugrundelegung derselben wirklich alle Beziehungen und Reactionen der bisher gekannten Verbindungen deuten lassen. Nach Koerner's Betrachtungsweise sind auch eine grosse Anzahl von isomeren Verbindungen vorauszusehen, von denen jedoch nur die beiden Lutidine William's¹⁾ bekannt sind.

Es scheint daher die Thatsache von besonderem Interesse zu sein, dass es gelingt, zwei in diese Reihe gehörige isomere Verbindungen darzustellen.

Eine Untersuchung, zu welcher halbwegs grössere Mengen von Basen erforderlich sind, ist schon der Materialbeschaffung und Darstellung halber mit grossen Schwierigkeiten verknüpft und ich bin daher Hrn. Prof. Loschmidt zum grössten Danke verpflichtet, weil ich durch dessen gütige Vermittlung von dem hiesigen Fabrikbesitzer Hrn. B. Margulies nicht nur die nöthigen Quantitäten des animalischen Theers, welcher bei der Spodiumfabrikation gewonnen wurde, sondern auch in liebenswürdigster Weise dessen Etablissement behufs Aufarbeitung des Theers zur Verfügung gestellt erhielt.

Zunächst wurde der braunschwarze, dicke, aus sorgfältig entfetteten Knochen gewonnene Theer von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und nochmals destillirt. Diese Operation ist bei Mengen, wie ich sie in Arbeit nahm, im Laboratorium absolut undurchführbar, ich muss daher auch dem Hrn. J. Bosch meinen wärmsten Dank ausdrücken, da er mir gestattete, in seiner Fabrik die Destillation auszuführen.

Der Theer beginnt bei circa 80° C. zu sieden und unter massenhafter Entwicklung von Ammoniak destillirt ein mit Wasser gemischtes Oel über. Das Thermometer steigt gleichmässig und langsam bis auf 250°, bei welcher Temperatur die Destillation unterbrochen werden muss, da nunmehr die starke, schon bei circa 180° beginnende Sublimation von Cyanammonium, kohlenurem Ammon u. s. w., die Köhlröhren verlegen würde.

Das übergelassene Oel wurde in drei Partien aufgefangen, und zwar von 80—120°, 120—200° und 200—250°, der weiche, pechartige, über 250° siedende Rückstand noch für sich in kleineren Portionen bis zur Verkohlung destillirt.

Um die Basen aus den Destillaten abzuscheiden, wurden dieselben mit verdünnter Schwefelsäure (1:30) ausgeschüttelt. Die Säure färbt die lichtgelben Oele sofort dunkelbraunroth, es tritt Erwärmung und Entwicklung grosser Mengen Kohlensäure, Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff ein.

¹⁾ Jahresbericht 1864, 436.

Man trennt mittelst des Hebers die saure Lösung von dem Oele und dampft dieselbe, womöglich bei Kochhitze, rasch ein. Hat jene die Consistenz eines dünnen Syrups erreicht, so ist das mit in Lösung gegangene Pyrrol theils verflüchtigt, theils verharzt und ein grosser Theil schwefelsaures Ammon auskrystallisirt. Die von der Ausscheidung abgegangene Flüssigkeit wird mit concentrirter Natronlauge versetzt, wodurch sich die Basen zunächst als ein noch sehr gefärbtes Oel abscheiden, welches mit festem Aetznatron vollkommen getrocknet und dann destillirt wird. Das Destillat ist nunmehr viel reiner, enthält aber noch immer erhebliche Mengen von Pyrrol, von dem es erst vollständig befreit wird, wenn man es mit einem Ueberschuss von Salzsäure anhaltend im Sieden erhält, hierauf wieder mit Natron zer setzt, trocknet und wiederholt umdestillirt.

Ich erhielt so aus den 1400 kg Theer, welche ich in Arbeit genommen habe 18.5 l trockener Basen, deren Siedepunkt zwischen 95 bis 250° lagen.

Um nun die einzelnen Individuen der Reihe zu isoliren, versuchte ich dieselben durch wiederholtes Fractioniren aus dem Basengemenge abzuschneiden¹⁾. Allein Alles, was sich hiedurch trotz des grössten Aufwandes an Zeit und Geduld erreichen lässt, ist eine Trennung in Fractionen, welche innerhalb 5 Graden constant sieden. Obwohl ich diese Operation nahe an hundertmal vorgenommen habe, constante Siedepunkte konnten so nicht erhalten werden.

Verhältnissmässig leicht lässt sich nur Pyridin rein und vom richtigen Siedepunkt gewinnen, da dasselbe gegen oxydirende Agentien sehr widerstandsfähig ist, die Homologen desselben aber durch diese zerstört werden.

Zur Gewinnung des Picolins wurden die zwischen 130—145° siedenden Fractionen verwendet, welche nach abermaligem Destilliren Neigung zeigten bei circa 133° und 139° constant zu werden, da bei diesen Temperaturen die Hauptmenge überging.

Sowohl das bei 133° als auch bei 139° Uebergehende gab bei der Analyse und Dampfdichtebestimmung Zahlen, welche mit jenen, die für Picolin berechnet sind, vollkommen übereinstimmen und dennoch sind dieselben gewiss nicht identisch, da sie verschiedene Oxydationsprodukte liefern.

Die Analysen ergaben:

	I.	II.	III.	C ₆ H ₇ N
C	77.84	77.32	77.44	77.42
H	7.69	7.65	7.61	7.52.

¹⁾ Auf das Trocknen der basischen Oele muss besonders Sorgfalt verwendet werden, da schon die geringsten Spuren Wasser die Siedepunkte um 5—6° herabdrücken.

Devar¹⁾ erhielt durch Oxydation des Picolins (C_6H_7N) eine Säure $C_7H_5NO_4$, welche er als Pyridencarbonensäure betrachtet, und welche später von Ramsay²⁾ genau untersucht wurde. Diese Säure wollte ich darstellen, um womöglich zu stickstofffreien Derivaten zu gelangen. Ein Versuch, bei welchem ich mich genau an die Vorschrift Devar's hielt, lieferte mir jedoch nicht die Dicarboxypyridensäure, sondern gab zwei andere Substanzen, welche die Zusammensetzung ($C_6H_5NO_2$) besitzen, und deren Eigenschaften u. s. w. nun beschrieben werden sollen. Ich schicke aber gleich voraus, dass ich im Verlaufe meiner Arbeit auch die Säure Devar's erhielt, jedoch nur aus den Partien, welche die Zusammensetzung des Lutidins besaßen.

Bei Darstellung der Säuren ($C_6H_5NO_2$) verfährt man am besten auf folgende Art.

Je 50 g der zwischen $132—140^{\circ}$ constant siedenden Basen werden in einen geräumigen Kolben, der mit Rückflusskühler verbunden ist, und in welchem sich eine bis zum Sieden erhitzte Lösung von 180 g übermangansaures Kali³⁾ in $4\frac{1}{2}$ l Wasser befindet, eingetragen.

Als bald geräth die Masse lebhaft in's Sieden, (man hat schon vorher das Feuer abgelöscht, damit nicht ein Theil der Flüssigkeit aus dem Kühlrohr hinausgeschleudert wird) falls die Reaction allzu heftig verläuft, muss durch Kühlung des Kolbens die Einwirkung gemässigt und erst dann wieder erhitzt werden, wenn die frei werdende Wärme nicht hinreicht, die Lösung im Kochen zu erhalten.

Sobald alles Kaliumpermanganat verbraucht ist, lässt man erkalten und filtrirt die nahezu farblose Flüssigkeit, welche noch den Geruch des Picolins besitzt, vom ausgeschiedenen Manganhyperoxyd. Das Filtrat wird zur Hälfte abdestillirt, um jene Menge (von 50 g circa 9 g) der Base wiederzugewinnen, welche sich der Oxydation entzogen hat⁴⁾.

Der Filtrerrückstand muss wiederholt ausgekocht werden, da er äusserst hartnäckig das gebildete Kalisalz zurückhält, und man sonst leicht grosse Verluste erleiden kann; endlich wird er in einer Schraubepresse trocken gepresst. Der Destillationsrückstand wird mit dem Washwasser vereint und auf dem Wasserbade unter Einleitung von Kohlensäure eingedampft.

1) Zeitschr. d. Chem. 1871, 116.

2) Phil. mag. 1877, 246.

3) Devar verwendet für 50 g Picolin 250 g Permanganat.

4) Wird die Menge des übermangansauren Kali auch vergrössert, so bleibt doch immer noch etwas Picolin unoxydirt. Alles, was man dadurch erreicht, ist eine Verkleinerung der Ausbeute an den Oxydationsprodukten und Vermehrung von Kohlen-, Oxal- und Salpetersäure und die spurweise Bildung von kohlen-saurem Ammon. Devar beobachtete auch, dass immer etwas Picolin unverändert bleibt.

Das Einleiten der Kohlensäure hat den Zweck, einer etwaigen Zersetzung der Säure durch das freie Aetzkali vorzubeugen.

Ist die Lösung (bei Anwendung von 200 g Picolin) auf circa 2 l eingeengt, so wird mit Schwefelsäure genau neutralisirt und weiter eingedampft. Das herausfallende schwefelsaure Kali wird entfernt, die Lauge durch Alkohol verdrängt und bis zur Syrupdicke eingedunstet.

Nach dem Erkalten erstarrt sie breiig. Das etwas feuchte Krystallmagma bringt man in einen Kolben und extrahirt es bis zur vollständigen Erschöpfung mit absolutem Alkohol.

Nach dem Abdestilliren und Vertreiben der letzten Mengen des Alkohols, erstarrt das Kalisalz zu einem aus feinen Nadeln und Blättchen bestehenden Krystallkuchen, welcher als Verunreinigung höchstens etwas kohlenensaures Kali enthält.

Diese letztere Ausscheidung wird zur Trennung der Säuren verwendet. Man löst zu diesem Zwecke die Rohkrystallisation in Wasser und trägt eine nicht zu verdünnte Lösung von essigsauerm Kupfer, bei einer Temperatur von 70° ein. Die Flüssigkeit nimmt dadurch eine dem Kupferoxydammon ähnliche, blaue Farbe an.

Es fallen sofort schöne, metallglänzende, violett gefärbte Blättchen und Nadeln (*A*) heraus, die nach dem Erkalten abfiltrirt und gewaschen werden. Das Filtrat (*B*) wird etwas eingedampft, um so noch einen kleinen Rest der Verbindung *A* zu gewinnen, sodann wird es mit Essigsäure schwach angesäuert, nochmals mit etwas Kupferacetat versetzt und gekocht. Nun fällt ein blaugrünes, ziemlich schweres, undeutlich krystallinisches Kupfersalz (*C*) nieder, das man durch Filtration von der Lösung trennt und aus welcher nur noch kleine Mengen desselben Salzes durch Abdampfen gewonnen werden können.

Wird das Filtrat von *C* noch weiter concentrirt, so scheidet sich endlich ein schmieriges, dunkelgrünes Kupfersalz ab, welches nach dem Reinigen und Zersetzen eine ausserordentlich kleine Menge einer flüchtigen Fettsäure (wahrscheinlich Valeriansäure) liefert.

In dem von der Extraction mit Alkohol zurückbleibenden schwefelsauren Kali können Spuren von Salpetersäure und Oxalsäure nachgewiesen werden.

Um die Säure des Kupfersalzes *A* rein zu gewinnen, krystallisirt man die schwerlösliche Verbindung aus Wasser zwei- bis dreimal um, durch welche Operation noch ein kleiner Theil des mitgefallenen Salzes *C* entfernt wird.

Endlich wird die Kupferverbindung mit Schwefelwasserstoff in der Siedhitze zersetzt. Das Schwefelkupfer scheidet sich hiebei in so feiner Vertheilung ab, dass es durch Filtration nicht getrennt werden kann, ein Uebelstand, dem man dadurch begegnet, dass man in die Flüssigkeit, nachdem alles Salz zersetzt ist, Thierkohle einträgt und

kocht. Aus dem Filtrate erhält man nach dem Eindampfen die Säure in fast farblosen, feinen Nadeln, die nur aus Alkohol oder Wasser unter Zusatz von etwas Thierkoble umkrystallisirt zu werden brauchen, um vollkommen rein zu sein.

Ich will diese Säure fortan mit dem Namen

Picolinsäure

bezeichnen.

Dieselbe stellt ein Aggregat von weissen, feinen, anscheinend prismatischen Nadeln dar, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

In Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist die Säure fast unlöslich. Einer wässerigen Lösung kann die Säure durch Aether nicht entzogen werden.

Die Picolinsäure schmilzt beim Erhitzen, sublimirt dann in schönen, stark glänzenden Nadeln¹⁾ und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verbreitung eines stechenden Geruches.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 134.5—136° C. Die Picolinsäure ist geruchlos, hat einen faden, sauren, hinterher etwas bitteren Geschmack. Sie ist stickstoffhaltig und hat kein Krystallwasser.

Eine wässerige Lösung derselben wird weder durch Bleizucker, noch durch Bleiessig gefällt. Salpetersaures Silber fällt sowohl die Säure als auch eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung derselben schleimig weiss.

Wird die Lösung der Säure oder die eines Salzes mit essigsaurem Kupfer versetzt, so fallen, wenn dieselbe nicht allzu verdünnt war, aus der Flüssigkeit prächtige, violblaue, metallisch glänzende Nadeln und Blättchen heraus. Diese Reaction kann zur Erkennung dieser Säuren verwendet werden. Durch Eisenvitriol werden Picolinsäurelösungen äusserst schwach gelb gefärbt.

Für die Analyse wurde die Säure unter der Luftpumpe getrocknet. Ich erhielt folgende Werthe:

	I	II	III	IV
C	58.40	58.02	—	—
H	4.20	4.24	—	—
N	—	—	11.74	11.65.

Diesen Zahlen entspricht die Formel $C_6H_5NO_2$, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	58.53	58.21
H	4.06	4.22
N	11.38	11.69.

¹⁾ Theilweise verflüchtigt sich die Picolinsäure schon unter 100°.

Die angegebene Formel der Picolinsäure habe ich durch eine Reihe von Salzen controlirt. Die Analysen derselben zeigen, dass die Säure einbasisch ist.

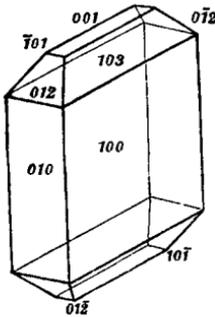
Das Kalisalz ist eine in kleinen Schuppen und Nadeln krystallisierende Verbindung, die äusserst zerfliesslich ist und sich darum nicht besonders zur Analyse eignet. Die Lösung des Salzes schäumt beim Schütteln ähnlich wie Seifenlösung.

Von gleichem Aussehen ist auch das Natronsalz.

Das Ammonsalz wird erhalten durch Absättigen einer Säurelösung mit Ammoniak. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in grossen, farblosen Krystalltafeln heraus, die starken Glasglanz besitzen.

Hr. Professor Ditscheiner hatte die Güte, die krystallographische Bestimmung dieser Verbindung auszuführen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

Fig. 2.



Krystallsystem: Triklinisch.

$$a : b : c = 0.9556 : 1 : 0.9870$$

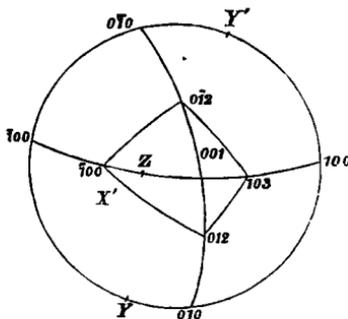
$$X . Y = 99^{\circ} 2'; \quad YZ = 90^{\circ} 25';$$

$$ZX = 108^{\circ} 57'.$$

Beobachtete Flächen: 100 . 010
012 . 012 . 103.

Theilbarkeit vollkommen parallel
100.

Fig. 3.



	Beob.	Ber.
010 . 100 =	80° 33'	*
010 . 012 =	62 25	*
012 . 103 =	27 12	*
012 . 100 =	68 54	*
100 . 103 =	54 23	*
010 . 103 =	85 2	84° 45'
101 . 103 =	69 52	69 14
100 . 101 =	123 50	123 37
010 . 012 =	113 3	112 59
012 . 012 =		50 34
103 . 012 =		32 26
012 . 101 =		53 0
101 . 012 =	60 30	60 16
010 . 001 =	87 34	87 11

Es ist krystallwasserfrei und muss für die Analyse unter der Luftpumpe getrocknet werden, weil es sich schon unter 100° theilweise verflüchtigt.

Die analytischen Bestimmungen ergaben:

	I	II	$C_6H_4(NH_4)NO_2$
C	51.24	—	51.43
H	5.84	—	5.71
N	—	19.92	20.00

Calciumsalz. Wird durch Eintragen von kohlen saurem Kalk in eine siedende, verdünnte Lösung der Säure hergestellt, ist die Flüssigkeit neutral geworden, so filtrirt man vom Ueberschuss des Carbonats und dampft die Salzlösung zur Krystallisation ab. Es wird in Form von feinen, weissen, schwach seidenglänzenden, zu Büscheln verwachsenen Nadeln erhalten. Die Verbindung ist, einmal krystallisiert, ziemlich schwer in Wasser löslich.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches erst bei 160° entweicht. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bräunt es sich, schmilzt und verbreitet den Geruch nach Pyridin. Dasselbe Salz kann auch durch Umsetzung einer Lösung des Ammonsalzes mit Chlorcalcium erhalten werden.

Nach letzterer Methode dargestellt, scheidet sich dasselbe in grossen, anscheinend prismatischen Krystallen aus, welche aber einen andern Wassergehalt zu besitzen scheinen. Trennt man die Krystalle von der Lauge, so verwittern sie in wenigen Augenblicken, konnten daher weder zu einer Wasserbestimmung noch zur Messung verwendet werden.

Die Analysen des bei 160° getrockneten Salzes gaben in 100 Theilen:

	I	II	III	$C_6H_4CaNO_2$
C	—	—	50.60	50.70
H	—	—	3.00	2.81
ca	14.27	14.28	—	14.08

Ferner gaben in 100 Theilen:

	I	II	$C_6H_4CaNO_2 + \frac{3}{2}H_2O$
H_2O	8.28	7.60	7.76

Barytsalz. Wurde auf dieselbe Art dargestellt wie das Kalzsalz. Es ist viel schwerer löslich als dieses und fällt in Form mikroskopischer, sandiger, harter Krystallprismen aus der Lösung beim Abdampfen heraus.

Es enthält Krystallwasser, welches bei 160° vollständig entweicht.

Die Analyse ergab in:

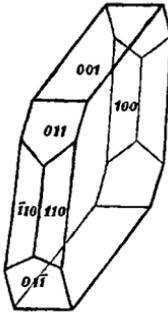
	I	II	III	$C_6H_4BaNO_2$
C	—	37.62	—	37.79
H	—	2.33	—	2.09
Ba	35.88	—	36.00	35.95

Die Wasserbestimmungen ergaben in 100 Theilen:

	I	II	$C_6H_4BaNO_2 + \frac{1}{2}H_2O$
H_2O	4.12	4.26	4.51

Magnesiumsalz. Wird durch Absättigen einer Lösung der Säure mit kohlenaurer Magnesia erhalten und krystallisirt beim Abdampfen in Form von schön glänzenden, harten Prismen heraus, welche manchmal eine beträchtliche Grösse erreichen.

Fig. 4.



Die Messung dieser Verbindung verdanke ich, sowie die übrigen der Abhandlung noch beigegebenen krystallographischen Daten der Freundlichkeit des Hrn. Professor Ditscheiner.

Krystallsystem: Schiefprismatisch.

$$a : b : c = 1.13680 : 1 : 0.85900$$

$$XZ = 73^{\circ}52'$$

Beobachtete Flächen: 001. 100. 011. 110.

	Beobachtet	Berechnet
001 . 100 =	106° 8'	*
110 . 110 =	83 0	*
110 . 001 =	40 30	*
011 . 110 =	—	69° 46'
011 . 100 =	—	51 11
011 . 100 =	—	77 48
011 . 100 =	102 14	102 12.

Das Salz enthält Krystallwasser und wurde für die Analyse bei 140° getrocknet.

Die Bestimmungen ergaben in 100 Theilen:

	I.	II.	C ₆ H ₄ mgNO ₂
C	53.48	—	53.73
H	3.18	—	2.98
Mg	—	9.04	8.95.

Die Wasserbestimmungen lieferten in 100 Theilen:

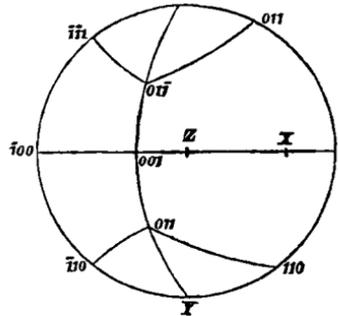
	I.	II.	C ₆ H ₄ mgNO ₂ + H ₂ O
H ₂ O	12.10	12.07	11.84.

Das Cadmiumsalz stellt ein Aggregat von weissen, kleinen, glänzenden Krystalltäfelchen dar, welches durch Absättigen und Eindampfen einer mit kohlensaurem Cadmium neutralisirten Lösung erhalten wird. Es besitzt einen zuckerartigen Geschmack.

Die Analyse des bei 120° C. getrockneten Salzes ergab in 100 Theilen:

	I.	II.	C ₆ H ₄ cdNO ₂
C	39.78	—	39.89
H	2.50	—	2.24
Cd	—	31.44	31.40.

Fig. 5.



Kupfersalz. Diese prächtige Verbindung erhält man entweder durch Absättigen einer kochend heissen Lösung der Säure mit kohlen-saurem Kupfer, oder durch Umsetzung eines picolinsäuren Salzes mit einer concentrirten Lösung von essigsäurem Kupfer.

Beim Erkalten der Lösung fällt diese schwer lösliche Substanz in der Form von kleinen, lichtblauvioletten, metallisch glänzenden Nadeln heraus. Ganz besonders schön kann das Salz erhalten werden, wenn man eine nahezu bei Kochhitze gesättigte Lösung langsam erkalten lässt, die Nadeln erreichen dann eine beträchtliche Grösse.

Das Salz ist wasserfrei und gab bei 110° getrocknet der Analyse unterworfen folgende Zahlen in 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_4CuNO_2$
C	—	46.36	46.84
H	—	2.55	2.60
Cu	20.61	20.68	20.62.

Die Picolinsäure verbindet sich auch mit starken Mineralsäuren, ebenso auch mit Gold- und Platinchlorid, wie dies ja auch bei anderen stickstoffhaltigen Säuren vorkommt.

Von Verbindungen mit Säuren habe ich die mit Salzsäure näher untersucht.

Salzsaure Picolinsäure. Sie kann leicht in grossen, schönen, farblosen, stark glänzenden Kry-stallen erhalten werden, wenn man eine Lösung der Picolinsäure in con-centrirter (1:1) Salzsäure unter einer Glocke über Schwefelsäure verdampfen lässt. In der Regel hat sich nach zwei bis drei Tagen die Verbindung abgeschieden. Die Krystalle sind in der Flüssigkeit vollkommen durchsichtig und stark glänzend, werden aber in kurzer Zeit, wenn man sie aus der Lauge herausnimmt, opak.

Die Messung ergab:

Prismatisch.

$$a : b : c = 1 : 0.8993 : 0.5635.$$

Theilb. 010 sehr vollkommen.

Beob. Flächen: 010 . 101 . 110.

	Beobachtet	Berechnet
$101 : \bar{1}01 =$	$58^\circ 47'$	*
$101 : 10\bar{1} =$	$121 \quad 23$	$121^\circ 13'$
$101 : 110 =$	$70 \quad 50$	*
$110 : \bar{1}10 =$	$83 \quad 56$	$84 \quad 4$
$110 : 010 =$	$41 \quad 58$	$42 \quad 2.$

Fig. 6.

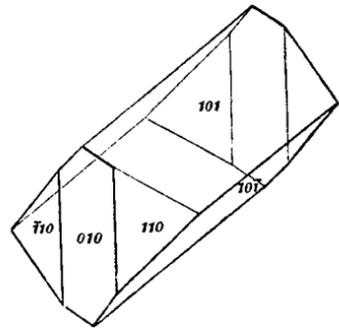
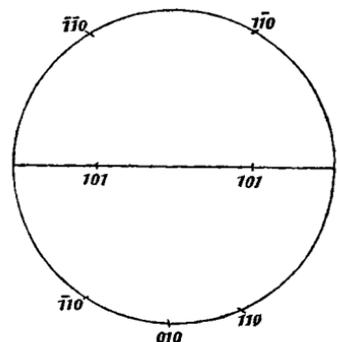


Fig. 7.



Die Analyse der unter der Luftpumpe über Kalk getrockneten Substanz gab in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_6H_5NO_2+HCl$
C	45.02	—	—	45.14
H	3.89	—	—	3.77
Cl	—	21.86	22.08	22.25.

Salzsaure Platindoppelverbindung. Diese prächtig krystallisirte Doppelverbindung wird erhalten, wenn man eine mässige concentrirte Lösung der Picolinsäure in Salzsäure mit Platinchlorid vermischt und langsam verdunsten lässt. Nach ein bis zwei Tagen haben sich grosse, schön glänzende, orangerothe Krystalle gebildet¹⁾.

Fig. 8.

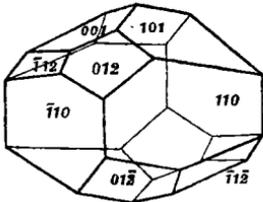
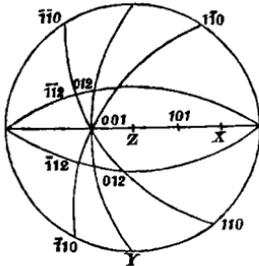


Fig. 9.



Die Messung gab:

Krystallsystem: Schiefprismatisch.

Beobachtete Flächen:

110 . 001 . 101 . 012 . 112.

$a : b : c = 1.4468 : 1 : 2.0408$;

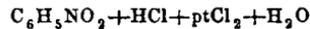
$ac = 72^\circ 43'$.

	Beobachtet	Berechnet
001 . 101	$65^\circ 10'$	*
110 . 110	71 48	*
001 . 110	100 2	*
001 . 110	79 52	$79^\circ 58'$
001 . 012	44 30	44 15
012 . 012	—	88 30
012 . 012	—	91 30
012 . 110	64 10	63 52
012 . 101	72 40	72 29
012 . 110	46 4	46 27
110 . 101	65 20	65 33
112 . 012	23 50	23 44
001 . 112	44 50	44 33.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_5NO_2+HCl+PtCl_2$
Pt	29.87	—	29.98
Cl	—	32.22	32.35.

Die Krystallwasserbestimmung erwies für die lufttrockene Verbindung ein Molekül H_2O :

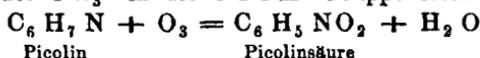


H_2O 5.38 5.18.

Das specifische Gewicht der Platindoppelverbindung wurde bei $21.8^\circ C.$ zu 2.0672 gefunden, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

¹⁾ Werden die Krystalle nochmals umkrystallisirt, so können sie nur mehr in Blättchen und nicht in der beschriebenen Form erhalten werden.

Nach den angeführten analytischen Daten ist die Picolinsäure un-
streitig nach der Formel $C_6 H_5 NO_2$ zusammengesetzt und könnte
demgemäss als Pyridincarbonsäure betrachtet werden. Ferner
würde sie aus dem Picolin $C_5 H_5 N \dots CH_3$ durch die regelrechte
Umwandlung der CH_3 - in die $COOH$ -Gruppe nach der Gleichung



entstanden sein können.

Für die Auffassung als Pyridincarbonsäure spricht denn auch in
der That die

trockene Destillation des Kalksalzes

mit überschüssigem Aetzkalk, wobei eine flüchtige Base, welche den
Geruch des Pyridins besitzt, gebildet wird.

Um die Eigenschaften u. s. w. dieser Basen zu constatiren, habe
ich 30 g des Salzes mit circa der vierfachen Menge Aetzkalk gemischt
und das Gemisch in Partien von je 30 g aus schwer schmelzbaren
Röhren, die mit einem Kühler in Verbindung waren, destillirt

Das braungelb gefärbte Destillat wurde nach dem Uebertreiben
mit Wasserdämpfen mit Kali behandelt, um die gelösten Basen ab-
zuscheiden. Sie wurden getrocknet und rectificirt. Ungefähr $\frac{1}{2}$ des
öliges Produktes destillirte zwischen $115-116^\circ$ über, hierauf stieg
das Thermometer rasch auf 165° und bei circa 185° ging der letzte
Theil des Oeles über. Die Partie von $115-116^\circ$ war vollkommen
farblos, hatte den penetranten Geruch des Pyridins (Siedepunkt 115.5°)
und gab, der Analyse unterworfen, Zahlen, welche die Identität des-
selben mit Pyridin ausser Zweifel stellte.

		$C_5 H_5 N$
C	75.81	75.94
H	6.49	6.32.

Ausserdem habe ich die salzsaure Platindoppelverbindung der
Base dargestellt; dieselbe lieferte Zahlen, welche auch mit jenen der
Platinverbindung des Pyridins vollkommen übereinstimmen.

	I.	II.	$C_5 H_5 N + HCl + PtCl_2$
Pt	34.36	—	34.60
Cl	—	37.40	37.34.

Die zwischen $165-185^\circ$ übergehende Portion stellt ein sich bald
dunkelfärbendes, dickliches, in Wasser fast unlösliches Oel dar, wel-
ches bei der Analyse dieselben Procentgehalte wie das Pyridin gab.

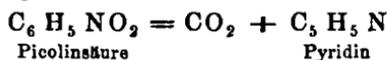
Es bildeten sich nach längerem Stehen in demselben Krystalle,
welche gesammelt und gereinigt wurden.

Eigenschaften und Schmelzpunkt derselben stimmen mit An-
derson'n Dipyridin ¹⁾ ($C_{10} H_{10} N_2$) überein.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 270.

Trotzdem bei der Destillation des Kalksalzes der Picolinsäure der Röhreninhalt von abgeschiedener Kohle schwarzgrau gefärbt erscheint, ist die Ausbeute an basischen Produkten eine gute zu nennen. Ich erhielt aus 30 g Salz circa 13.8 g vollkommen entwässertes Rohdestillat.

Der hauptsächlichste Verlauf der Reaction lässt sich daher wohl durch die Gleichung



ausdrücken.

Nach dieser Gleichung sollte man aus 30 g picolinsaurem Kalk 16.69 g Pyridin erhalten. Dass bei der verhältnissmässig hohen Temperatur, bei welcher sich der Zerfall der Säure abspielt, Condensation einer kleinen Menge Pyridin stattfindet und Dipyridin gebildet wird, hat wohl nichts Auffallendes an sich.

Noch glatter spaltet sich die Picolinsäure bei der

Einwirkung von Aetzkali.

Wird Picolinsäure mit concentrirtem, alkoholischen Aetzkali in einem verschliessbaren Rohre auf 240° durch mehrere Stunden erhitzt, so ist die Säure vollkommen zersetzt. Die Zersetzungsprodukte hierbei sind Pyridin und Kohlensäure. Ersteres hat sich ölig abgeschieden und braucht nur nach der früher angegebenen Weise gereinigt zu werden, um bei der Analyse Zahlen zu liefern, welche dasselbe als Pyridin verificiren.

		$\text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$
C	75.78	75.94
H	6.37	6.32.

Die Ausbeute bei dieser Zersetzung beträgt nahezu die theoretische Menge.

Einwirkung von Wasserstoff.

Erwärmt man eine Lösung des Natronsalzes der Picolinsäure mit Natriumamalgam, so färbt sich die anfänglich farblose Lösung lichtgelb, später dunkelgelb, es tritt eine starke Ammoniakentwicklung ein. Wird die Flüssigkeit unter steter Erneuerung des verdampften Wassers und Ersatz des verbrauchten Amalgams so lange im Sieden erhalten, bis kein Ammoniak mehr gebildet wird (in welchem Stadium auch die Flüssigkeit wieder entfärbt ist), so kann man aus der Lösung eine neue, stickstofffreie Säure gewinnen. Die Darstellung dieser Säure ist, da dieselbe sich einer Lösung weder durch Aether noch durch ein anderes Extractionsmittel entziehen lässt, ziemlich umständlich, man verfährt am Besten auf folgende Art.

Die vom Quecksilber und überschüssigem Amalgam getrennte Lösung wird unter Einleiten von Kohlensäure auf ein kleines Volum gebracht und nach dem Erkalten mit dem Gase gesättigt, dadurch fällt der grösste Theil des Natrons als doppelkohlensaures Salz heraus. Man trennt dieses von der schwachgefärbten Lösung, in welcher durch Alkohol der Rest desselben gefällt wird. Die alkoholische Lösung des Natronsalzes der neuen Säure wird nach dem Verjagen des Alkohols in Wasser gelöst, mit Essigsäure genau neutralisirt und hierauf mit basisch essigsaurem Blei gefällt. Es entsteht ein weisser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der nach dem vollkommenen Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Das Filtrat von Schwefelblei dampft man zur Consistenz eines dicken Syrups ein. Derselbe ist, da die Säure etwas luftempfindlich ist, lichtbraun gefärbt und krystallisirt selbst bei wochenlangem Stehen nicht.

Die Säure kann aber krystallisirt erhalten werden, wenn man den zu einer zähen Masse eingetrockneten Syrup mit Aether auskocht, in welchem sie in nicht unerheblichen Quantitäten löslich ist. Der von dem Ungelöstgebliebenen filtrirte Aether wird durch Schütteln mit etwas Thierkohle entfärbt. Nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibt ein dünner, fast farbloser Syrup, der nach 6—7 Tagen unter der Luftpumpe zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Nach diesem Verfahren gewonnen, stellt die Säure ein Aggregat von kleinen, farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln dar, die ausserordentlich zerfliesslich sind.

Am Platinblech erhitzt, schmilzt sie, bläht sich auf und verbreitet einen Geruch, der an verbranntes Papier erinnert, unter Rücklassung einer glänzenden Kohle. Die Säure besitzt einen angenehmen stark sauren Geschmack; löst sich ausserordentlich leicht in Wasser, fast gar nicht in kaltem oder warmem Alkohol. Aether nimmt von ihr in der Kochhitze ziemlich viel auf.

Die wässerige Lösung der Säure oder des Ammonsalses wird nur durch Bleiessig gefällt. Letzteres giebt auch mit Silbernitrat einen lichtempfindlichen, weissen Niederschlag, der sich schon bei gelindem Erwärmen von ausgeschiedenem Silber schwärzt.

Sie reducirt eine Trommer'sche Kupferlösung. Ihre Salze sind leider amorph. Ihr Schmelzpunkt konnte der grossen Zerfliesslichkeit halber nur annähernd bestimmt werden, er liegt bei 85° C.

Für die Analyse wurde die Säure im Wasserstoffstrom bei 125° C. so lange getrocknet, bis sie nichts an Gewicht verlor. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.	III.
C	56.31	56.14	56.32
H	6.29	6.42	6.34.

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel $C_6H_8O_3$ berechnen, welche folgende Zusammensetzung erfordert:

	$C_6H_8O_3$	Gefunden im Mittel
C	56.25	56.29
H	6.25	6.35.

Von Salzen habe ich nur das Kalk-, Baryt-, Cadmiumsalz untersucht. Die anderen Salze sind so hygroskopisch, dass sie für die Analyse nicht brauchbar sind.

Das Calciumsalz erhält man durch Absättigung der Säurelösung mit kohlensaurem Kalk. Vom Ueberschusse desselben filtrirt, etwas eingedampft, endlich mit absolutem Alkohol gefällt, stellt die Verbindung ein weisses, kreibiges, amorphes Pulver dar, welches, bei 110^0 getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

	I.	II.	$C_6H_7CaO_3$
C	48.62	—	48.98
H	4.88	—	4.76
Ca	—	13.21	13.60.

Bariumsalz. Dasselbe wurde wie das eben beschriebene Salz dargestellt, hat auch das gleiche Ansehen wie jenes. Eine Barytbestimmung ergab in 100 Theilen:

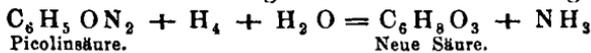
		$C_6H_7BaO_3$
Ba	35.24	35.03.

Cadmiumsalz. Darstellung und äusseres Aussehen ist wie das der vorigen Verbindung.

Es wurden folgende Zahlen gefunden:

	I.	II.	$C_6H_7CdO_3$
C	39.01	—	39.34
H	4.00	—	3.82
Cd	—	30.74	30.60.

Die Picolinsäure kann demgemäss nach der Gleichung



in die beschriebene, stickstofffreie Säure unter Bildung von Ammoniak umgewandelt worden sein.

In der That verläuft diese Zersetzung nach der gegebenen Gleichung, denn ich habe die Menge des entweichenden Ammoniaks durch Auffangen in verdünnter Salzsäure und Eindampfen mit Platinchlorid bestimmt und erhielt bei Anwendung von 11.7815 g Picolinsäure, 9.2124 g Platin entsprechend

	Gefunden	Berechnet für 11.7815 g Säure
NH_3	1.5876	1.6283.

Diese Säure unterscheidet sich von der Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$ ¹⁾, nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffs. Sie kann vielleicht als

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 110, 129.

Oxysorbinsäure betrachtet werden. Die grosse Menge Säure, die ich besitze, wird ermöglichen, ihre Constitution aufzuklären.

Das eingangs erwähnte Kupfersalz C¹⁾ wird gleichfalls mit Schwefelwasserstoff zerlegt und liefert nach dem Eindampfen eine gut krystallisirende Säure, die nach dem Entfärben und mehrmaligen Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein erhalten wird.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem aber leicht löslich, jedoch weniger leicht als Picolinsäure.

Sie wurde durch ihren Schmelzpunkt, der bei 228° C. liegt, durch den krystallographischen Vergleich des Kalksalzes und der Platindoppelverbindung, so wie auch durch ihre Eigenschaften mit der von mir dargestellten und vor kurzem von Laiblin untersuchten

Nicotinsäure

identificirt.

Den Schmelzpunkt der vollkommen reinen Säuren habe ich bei 228 — 229°²⁾ gefunden.

Die Nicotinsäure krystallisirt aus concentrirten Lösungen in Nadeln heraus. Verdünnte aber scheiden die Säuren in weissen, kugligen Krystallaggregaten ab, deren äusseres Aussehen lebhaft an Oxycbenzoësäure erinnert.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab

	I.	II.	III.	IV.	C ₆ H ₅ NO ₂
C	58.28	58.77	—	—	58.53
H	4.10	3.98	—	—	4.06
N	—	—	11.85	10.97	11.38.

Das Kalksalz lieferte folgende Werthe:

	I.	II.	C ₆ H ₄ CaNO ₂
Ca	14.15	13.89	14.08.

Die Wasserbestimmung ergab:

H ₂ O	23.41	C ₆ H ₄ CaNO ₂ + 5H ₂ O	24.06.
------------------	-------	---	--------

¹⁾ Das Kupfersalz C ist meist von Spuren des Kupfersalzes der Picolinsäure begleitet, die durch Auskochen mit Wasser nicht zu beseitigen sind. Es scheint, dass die Kupfersalze der beiden Säuren unter Umständen eine Doppelverbindung zu geben im Stande sind. Zerlegt man dann dieses Salz durch Schwefelwasserstoff, so krystallisirt aus der vom Schwefelkupfer getrennten Flüssigkeit beim Eindampfen die viel schwerer lösliche Nicotinsäure heraus, während die Picolinsäure in Lösung bleibt. Durch nochmaliges Verwandeln jeder der Ausscheidungen ins Kupfersalz können die beiden Säuren vollkommen getrennt werden.

²⁾ Der Schmelzpunkt einer nicht vollkommen reinen Nicotinsäure wird meist (fast um 30 — 40°) zu niedrig gefunden, eine Beobachtung, die schon Laiblin gemacht hat.

Bei der Analyse des Platindoppelsalzes wurden folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.	$C_6H_5NO_2 + HCl + PtCl_2$
Pt	29.64	—	29.98
Cl	—	32.41	32.35.

Die Messung ergab:

	Gefunden für Nicotinsäure aus Nicotin
001. 100 = 106° 10'	106° 5'
111. 001 = 71 15	71 20
110. 001 = 81 45	81 30
110. 111 = 27 35	27 10.

Das spezifische Gewicht wurde zu 2.1297 bei 21.8° C. gefunden, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Ich habe vor einigen Jahren die Nicotinsäure¹⁾ erhalten und ihr auf Grund meiner Analysen die Formel $C_{10}H_8N_2O_3$ zugesprochen, inzwischen hat Laiblin²⁾ durch seine Untersuchung über Nicotin und Nicotinsäure gezeigt, dass diese Säure die Zusammensetzung $C_6H_5NO_2$ besitzt, welche nur im Stickstoffgehalt erheblich differirt. Eine erneute Untersuchung, um den Grund dieser Differenzen aufzuklären, die ich an einem noch erübrigten Reste meiner Nicotinsäure (aus Nicotin) durchgeführt habe, hat ergeben, dass meine Säure von einem stickstoffreicheren, sauerstoffärmeren Körper (der auch bei Einhaltung bestimmter Verhältnisse aus dem Picolin gewonnen werden kann) begleitet war, von welchem ich dieselbe nicht zu trennen vermochte. Ich werde in Bälde über denselben berichten. Ich babe, um für die Verschiedenheiten der Nicotinsäure und der Picolinsäure noch mehr Anhaltspunkte zu finden, nach einer Reihe von Salzen gesucht, die in messbare Formen gebracht werden können, leider aber ist das Ammon- und Magnesiumsalz der Nicotinsäure nicht in schön ausgebildeten Individuen zu erhalten, während wieder das Kalksalz der Picolinsäure in grösseren Krystallen nicht zu bekommen ist, nur die salzsaure Verbindung und das Platindoppelsalz der Nicotinsäure waren zu einem Vergleiche noch verwendbar.

Salzsäureverbindung. Dieselbe wurde wie die der Picolinsäure dargestellt. Sie unterscheidet sich schon im Ansehen von dieser. Während die Krystalle der salzsauren Picolinsäure rasch trüb und undurchsichtig werden, sind die der salzsauren Nicotinsäure äusserst beständig. Sie sind auch krystallwasserfrei. Die Analyse der unter der Luftpumpe über Kalk getrockneten Verbindung ergab in 100 Th:

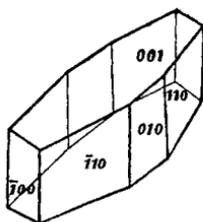
	I.	II.	$C_6H_5NO_2 + HCl$
Cl	22.11	21.98	22.26.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 328.

²⁾ Diese Berichte X, 2186.

Die Messung lieferte:

Fig. 10.



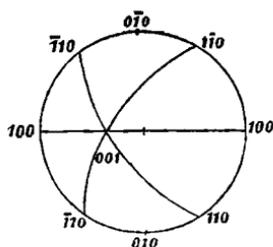
Krystallsystem: Schiefprismatisch.

$a : b = 1.0619 : 1$ $ac = 80^\circ 37'$

Beobachtete Flächen: 001 . 100 . 010 . 110.

Theilbarkeit 010 sehr vollkommen.

Fig. 11.



	Beobachtet	Berechnet
100 . 001	$= 99^\circ 23'$	•
$\bar{1}00$. 001	$= 80^\circ 38'$	$80^\circ 37'$
100 . 110	$= 46^\circ 15'$	$46^\circ 20'$
110 . 001	$= 96^\circ 28'$	•
110 . $\bar{1}\bar{1}0$	$= -$	$92^\circ 40'$
110 . $\bar{1}10$	$= 87^\circ 10'$	$87^\circ 20'$
010 . 110	$= 43^\circ 35'$	$43^\circ 40'$
$\bar{1}\bar{1}0$. 001	$= 83^\circ 20'$	$83^\circ 32'$

Die Nicotinsäure giebt, wie ich dies früher schon nachgewiesen habe, bei der trockenen Destillation des Kalksalzes Pyridin, auch bei ihr erfolgt die Spaltung glatter durch Aetzkali im Rohr.

Endlich wird durch die Einwirkung von Natriumamalgam auch eine stickstofffreie Säure gebildet, die, wie ich glaube, mit jener, welche ich aus Picolinsäure dargestellt habe, identisch sein kann. Die Bildung dieser Säure habe ich schon gelegentlich meiner Untersuchung über das Nicotin beobachtet, allein die damals mir zur Verfügung stehende Quantität war nicht hinreichend, um sie vollkommen rein darzustellen. Ich beabsichtige, durch eine im Gange befindliche Untersuchung die Verhältnisse derselben aufzuklären.

Nebenstehende Zusammenstellung möge die Unterschiede der Picolinsäure und Nicotinsäure besonders hervorheben.

Was die Ausbeute an den beiden Säuren betrifft, so erhielt ich bei sehr sorgfältiger Durchführung der Oxydation und Darstellung circa 36 pCt. Picolinsäure und 44 pCt. Nicotinsäure vom angewandten Picolin oder 60.5 pCt. der theoretischen Menge. Rechnet man dazu die wieder gewonnenen 18 pCt. Basis und die geringe Quantität Fettsäure, die sich jedesmal bildet, so ergibt sich ein Gesamtverlust von circa 20 pCt., der durch vollständige Oxydation erklärt werden muss, wie das schon früher angeführte Auftreten von Kohlensäure beweist.

	Picolinsäure	Nicotinsäure	
Krystallform	Glänzende, feine, krystallwasserfreie Nadeln.	Matte, krystallwasserfreie Nadeln.	
Schmelzpunkt	134.6—136°	228°	
Verhalten gegen	Wasser	In kaltem u. warmem Wasser leicht löslich.	In kaltem schwer, in heissem leicht löslich.
	essigsäures Blei	Wird nicht gefällt.	Wird nicht gefällt.
	ammonikalisches Blei	Keine Fällung.	Giebt einen weissen, krystallinischen Niederschlag.
	essigs. Kupfer	Scheidet aus der Lösung der Säure oder eines Salzes nach kurzer Zeit violette, metallglänzende Blättchen und Nadeln ab, die in Wasser beim Kochen löslich sind.	Erzeugt einen lichtblaugrünen Niederschlag, der auch in grossen Quantitäten Wasser unlöslich ist.
	salpeters. Silber	Fällt dieselbe schleimigweiss.	Wird weiss gefällt.
Krystallform d. Ammonsalzes	Triklin. $a : b : c = 0.9556 : 1 : 0.987$. Krystallisiren immer in grossen, schönen Tafeln.	Nur in kleinen, matten Nadeln zu erhalten, die nicht messbar sind.	
Krystallform d. Kalksalzes	Kleine, glänzende, nicht messbare Nadeln, oder in prismenartigen, grösseren Krystallen, die sehr schnell trüb werden.	Schiefprismatisch.	
Krystallform d. Magnesiumsalzes	Schiefprismatisch. $a : b : c = 1.1368 : 1 : 0.859$.	Nur in nicht messbaren, prismatischen Nadeln.	
Krystallform d. salzsäuren Verbindung	Prismatisch. $a : b : c = 1 : 0.8993 : 0.5635$. Die Krystalle werden in wenigen Minuten trübe, wenn sie aus der Lauge genommen werden.	Schiefprismatisch. $a : b = 1.0619 : 1$. Die Krystalle verändern sich gar nicht.	
Krystallf. d. Platindoppelverbindung	Schiefprismatisch. $a : b : c = 1.4468 : 1 : 2.0404$.	Schiefprismatisch. $a : b : c = 1.6233 : 1 : 1.8251$.	
Spec. Gew. d. Platindoppelverbindung	2.0672.	2.1297.	

Nach dem bis nun Mitgetheilten ist die Entstehung zweier isomeren Säuren aus dem Picolin dargethan worden, und es war diese Beobachtung, unter der Annahme der eingangs mitgetheilten Formel und der Einheitlichkeit der Ausgangssubstanz schwer erklärlich. Unter der Voraussetzung aber, dass die bisher als Picolin bezeichnete Base ein Gemisch von zwei Isomeren sei, wird sie verständlich und die nachfolgenden Versuche haben diese letztere als richtig erwiesen.

Die beiden Picoline sind allerdings selbst durch unzähliges Fractioniren nicht vollkommen zu trennen, da die Siedepunkte zu nahe liegen.

Fractionirt man, wie ich anfangs erwähnt habe, die Partie, welche ich zur Darstellung meiner Säuren verwendet habe, wiederholt, so findet man, dass ein grosser Theil bei 133.9 dann wenig bis 138.5 und endlich wieder ein grosser Antheil bei 139.2 übergeht. Fractionirt man die so erhaltenen Partien wieder, so bleiben die bei den genannten Temperaturen übergelassenen Mengen ziemlich constant, sind jedoch trotz der auf Picolin stimmenden Analyse noch keineswegs einheitliche Körper.

Eine vollständige Trennung gelingt nur durch die Platindoppelsalze.

Das des α -Picolins (wie ich es nennen will) ist schwerer löslich als jenes des β -Picolins. Man behält daher letzteres in Lösung, wenn man eine nicht allzu verdünnte, saure Lösung des salzsauren Picolins mit Platinchlorid versetzt und krystallisiren lässt. Es fällt ein in Blättchen krystallisirendes Salz (*a*) heraus, welches von den Mutterlauge (*b*), die nur wenig von diesem mehr enthalten, getrennt wird. Die Mutterlauge liefert nach dem theilweisen Verjagen des Lösungsmittels eine in anscheinend prismatischen Nadeln krystallisirende Verbindung (*c*), die schon im äusseren Ansehen von *a* verschieden ist.

Die Ausscheidung *a* wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und liefert nach der Abscheidung des Platins und dem Zersetzen mit Kali eine Base, die getrocknet und rectificirt einen Siedepunkt von 133.9 (uncorr.) hat.

Das so erhaltene α -Picolin ist optisch inactiv und liefert bei der Oxydation nur Picolinsäure.

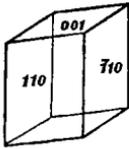
Die Analyse gab folgende Zahlen:

		C_6H_7N
C	77.36	77.42
H	7.60	7.52.

Die salzsaure Platindoppelverbindung kann sowohl mit als auch ohne Krystallwasser erhalten werden. Erstere scheidet sich aus einer mässig concentrirten, etwas angesäuerten Lösung dieser Substanz in grossen, wenig glänzenden, gelben, prismenförmigen Tafeln aus, die bei öfterem Umkrystallisiren zwar wieder vom gleicher Zusammensetzung erhalten werden, aber einen andern Habitus besitzen.

Die Messung ergab: Krystalssystem: Schiefprismatisch.

Fig. 12.



$a : b = 1.0548 : 1, ac = 102^{\circ}6'$
Beobachtete Flächen: 001, 110.

	Beob.	Ber.
$110 : \bar{1}10 = 91^{\circ}46'$		*
$110 : 001 = 81\ 35$		*
$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 88\ 36$		$88^{\circ}14'$
$\bar{1}10 : 001 = 98\ 45$		$98\ 25$

Flächen schlecht spiegelnd, Winkelwerthe in Folge dessen nicht sehr genau.

Die Verbindung gab nach dem Trocknen bei 110° folgende Werthe:

	I	II	$C_6H_7N + HCl + PtCl_2$
Pt	32.62	—	32.98
Cl	—	35.31	35.59.

Die Wasserbestimmungen ergaben:

	I	II	$C_6H_7N + HCl + PtCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$
H_2O	2.93	2.90	2.88.

Wird die Lösung des Platindoppelsalzes sehr stark mit Salzsäure versetzt, so wird die Verbindung in krystallwasserfreien, grossen, stark glänzenden, morgenrothen Prismen erhalten, welche bei der Messung folgende Werthe ergaben:

Fig. 13.

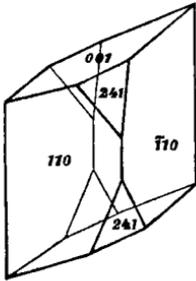
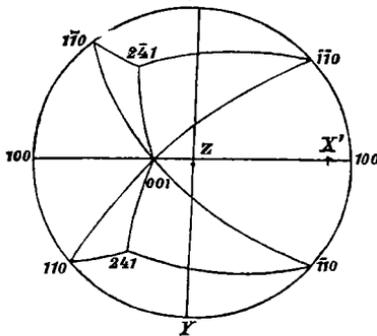


Fig. 14.



Krystalssystem: Schiefprismatisch.

$a : b : c = 0.9185 : 1 : 0.9279$
 $ac = 116^{\circ}10'$.

Beobachtete Flächen: 110 . 001
. 241.

	Beob.	Ber.
$110 : \bar{1}10 = 82^{\circ}40$		•
$110 : 001 = 70\ 40$		*
$241 : 001 = 63\ 30$		*
$241 : \bar{2}41 = —$		$103^{\circ}38'$
$110 : 241 = 18\ 10$		$18\ 18$
$\bar{1}10 : 241 = 84\ 23$		$86\ 16.$

Die Flächen 241 sind stark gekrümmt, so dass die gemessenen Winkelwerthe für dieselben ungenau sind. Es folgt auch daraus die verhältnissmässig grosse Differenz der Winkel $\bar{1}10 : 241$ zwischen Beobachtung und Rechnung.

Die Analyse dieser wasserfreien Verbindung ergab:

	I	II	$C_6H_7N+HCl+ptCl_2$
Pt	32.77	—	32.98
Cl	—	35.44	35.59.

Die mit *c* bezeichnete Platinverbindung wurde ebenfalls durch Krystallisation gereinigt und gab nach Abscheidung des Platins und Zerlegung der salzsauren Verbindung mit Kali eine Base, die getrocknet und rectificirt einen Siedepunkt von 140.1° C. besass und bei der Oxydation nur Nicotinsäure liefert. Ich nenne sie, um sie von der vorher beschriebenen zu unterscheiden, „β-Picolin“.

Das β-Picolin ist schwach linksdrehend (bei einer Länge des Rohres von 200 m um 1 Grad) und ist in Wasser schwieriger löslich als das α-Picolin. Die Analyse ergab in 100 Theilen:

		C_9H_7N
C	77.31	77.42
H	7.68	7.52.

Die Platindoppelverbindung stellt eine wie doppelt chromsaures Kali gefärbte Verbindung dar, die in stark glänzenden, grossen, prismatischen Krystallkörnern beim langsamen Verdunsten einer nicht allzu concentrirten Lösung derselben erhalten wird. Beim raschen Auskristallisiren concentrirter Lösungen wird sie in Nadeln erhalten.

Die Messung dieser Krystallwasser enthaltenden Verbindung ergab: Krystallsystem: Prismatisch.

$$a : b : c = 1 : 0.9560 : 0.6226.$$

Beobachtete Flächen: 111. 110. 010.

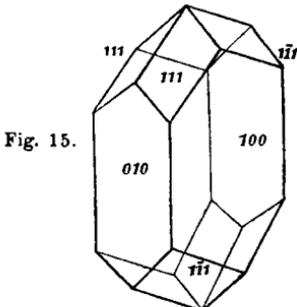
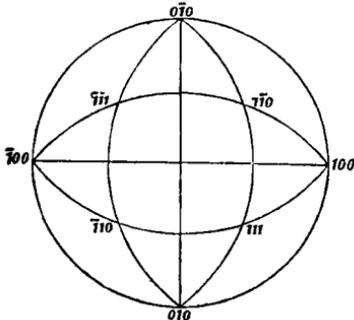


Fig. 16.



	Beob.	Ber.
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 60^\circ 0'$		*
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 55 50$		*
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 86 10$		$86^\circ 28'$
$111 : 100 = 61 55$		62 5
$111 : 010 = 60 0$		60 0
$111 : 11\bar{1} = 94 30$		94 32

Die bei 110° C. getrocknete Verbindung gab bei der Analyse folgende Werthe:

	I.	II.	$C_6H_7N+HCl+ptCl_2$
Pt	32.32	—	32.98
Cl	—	35.66	35.59.

Die Wasserbestimmungen ergaben in 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_7N + HCl + ptCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$
H_2O	2.83	2.81	2.88.

Die Menge des mir zur Verfügung stehenden Platins erlaubte leider nicht grosse Quantitäten der beiden Picoline rein darzustellen, um alle Unterschiede zu constatiren; auch hier müsste eine spätere Untersuchung anknüpfen und diese Beobachtungen vervollständigen.

Baeyer ¹⁾ hat durch trockene Destillation des Acroleinammoniaks das Picolin synthetisch dargestellt und Groth ²⁾ hat die salzsaure Platinverbindung desselben gemessen. Da diese den gleichen Wassergehalt wie die des α - und β -Picolins besitzt, so sind die krystallographischen Angaben Groth's mit den Messungen Ditscheiner's vergleichbar.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Verschiedenheit der drei Platinverbindungen, welche sich wohl auch auf die den Salzen zu Grunde liegenden Basen übertragen dürfte

$C_6H_7N + HCl + ptCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$	
α -Picolin.	β -Picolin.
Schiefprismatisch	Prismatisch
$a : b = 1.0548 : 1$	$a : b : c = 1 : 0.9560 : 0.6226$
$ac = 102^\circ 6'$	$\bar{1}\bar{1} : \bar{1}\bar{1} = 60^\circ 0'$
$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 91^\circ 46'$	$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 55 50$
$110 : 001 = 81 35$	$111 : \bar{1}\bar{1}1 = 86 10$
$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 88 36$	$111 : 100 = 61 55$
$\bar{1}\bar{1}0 : 001 = 98 45$	$111 : 010 = 60 0$
	$111 : 11\bar{1} = 94 30$

Picolin aus Acroleinammoniak.

Schiefprismatisch
$a : b : c = 0.9089 : 1 : 0.6641, ac = 81^\circ 7'$
$p : p = 96^\circ 10'$
$p : c = 96 36$
$c : o = 132 17$
$p : o = 131 7$

Es kann daher Baeyer's aus Acroleinammoniak gewonnene Base vielleicht als das dritte, nach Koerner's Auffassungsweise mögliche γ -Picolin betrachtet werden.

Die mitgetheilten Thatsachen reichen noch nicht aus, um endgültige theoretische Erklärungen namentlich der Isomeren, die offenbar in der relativen Stellung der CH_3 -, resp. $COOH$ -Gruppe zum Stickstoff ihren Grund haben, zu geben. Erst wenn die Constitution der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 281.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 286.

aus Picolin- und Nicotinsäure hervorgehenden stickstofffreien Säuren vollständig erkannt sein wird, dürften sich sichere Anhaltspunkte für die Erledigung dieser Frage gewinnen lassen.

Jedenfalls aber sind die Resultate meiner Untersuchung der Koerner'schen Constitutionsformel des Pyridins nicht entgegen und sie würde noch einen viel grösseren Grad von Wahrscheinlichkeit erlangen, wenn es gelänge, noch die dritte mögliche Pyridincarbon-säure aufzufinden.

Schliesslich theile ich noch mit, dass auch aus dem Lutidin mehrere Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_5NO_4$ gewonnen werden können, welche ebenfalls ihren Stickstoff bei der Behandlung mit Natriumamalgam verlieren, deren weitere Bearbeitung ich mir, sowie die der Säuren $C_6H_5NO_2$ vorbehalte.

Wien, Universitätslaboratorium d. Prof. v. Barth, October 1879.

Correspondenzen.

506. A. Pinner Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für pract. Chemie Bd. 19 veröffentlicht Fr. Nadina Sieber eine Reihe von Versuchen „über die antiseptische Wirkung der Säuren“ (S. 433), welche feststellen sollten, wie viel Säure zur Verhinderung der Fäulnis in einer für die Entwicklung von Fermentorganismen günstigen Nährlösung nothwendig sei. Es wurde gefunden, dass ein Gehalt von 0.5 pCt. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Essigsäure die Fäulnis vollkommen zu verhindern im Stande sei, von Buttersäure war ungefähr ein Gehalt von 1 pCt., etwas mehr noch von Milchsäure nöthig, um denselben Effect zu erzielen. Bei Borsäure ist selbst ein Gehalt von 4 pCt. noch nicht im Stande, die Fäulnis gänzlich aufzuheben, endlich besitzt Phenol schon in halbprocentiger Lösung ausgesprochen antiseptische Eigenschaften. Dagegen stellten sich in solchen sauren Lösungen (bei Schwefelsäure in 0.5-, bei Phosphorsäure in 1.0- und bei Milchsäure in 4.0-procentiger Lösung) noch Schimmelvegetationen ein.

V. Bovet, „über die antiseptischen Eigenschaften des Pyrogallols“ (S. 445) hat nachgewiesen, dass 1) das Pyrogallol in 1—1½-procentiger Lösung die Zersetzung thierischer Gewebe verhindert; 2) in 2—2½-procentiger Lösung einer in Zersetzung sich befindenden, stark riechenden und mit Bacterien erfüllten Substanz den Geruch benimmt und die Bacterien in kurzer Zeit tödtet; 3) in zweiprocentiger Lösung