

entwickelt. Die letztere scheint mir aber verfrüht, da sie sich nicht auf Thatsachen stützt. —

Gegenwärtig beschäftige ich mich mit der Untersuchung der löslichen Barytsalze der Säuren, welche in den von mir beschriebenen Versuchen der Oxydation von Cholsäure erhalten worden sind. Besonders interessant ist das Oxydationsprodukt aus der krystallinischen Cholsäure (Versuch 8); dasselbe enthält fast nur eine einzige, mit der Cholcamphersäure<sup>1)</sup> von Latschinoff wahrscheinlich identische Säure; wie diese ist sie ebenfalls unlöslich in Aether, krystallisirt aus 28—30procentigem Alkohol in flachen, kugelförmig vereinten Nadeln, und schmilzt selbst bei 280° nicht. Auch die Bariumsalze ähneln einander. Die Analyse ist noch nicht ausgeführt worden.

St. Petersburg, Forstwirthschaftl. Institut, im Nov. 1879.

### 593. Zd. H. Skrap: Ueber die dritte Pyridinmonocarbonsäure.

(Eingegangen am 19. December.)

In seiner Arbeit über das Picolin<sup>2)</sup> hebt Hr. Weidel hervor, dass die Koerner'sche Formel des Pyridins an Wahrscheinlichkeit gewinnen würde, gelänge es, die nach jener drittmögliche Pyridincarbonensäure aufzufinden.

Dies ist mir schon vor einigen Monaten gelungen, wie in einer der königlichen Akademie der Wissenschaften in Wien am 17. Juli d. J. vorgelegten Abhandlung ausführlicher dargelegt ist, deren hauptsächlichste Resultate in folgendem kurz angeführt werden sollen, soweit sie nicht schon an diesem Orte veröffentlicht wurden.

Durch Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure entsteht Cinchoninsäure, dann eine syropöse Säure, beide in sehr erheblichen Quantitäten (Cinchoninsäure rund 50 pCt.) endlich Kohlensäure und etwas Ameisensäure.

Die Cinchoninsäure, deren Eigenschaften zum Theil anders gefunden wurden als H. Weidel<sup>3)</sup> sie angiebt, liefert keine sauren Salze, zum wenigsten wollte es mir nicht gelingen solche zu erhalten. Mit den gerade zur Lösung nothwendigen Mengen von Mineralsäuren zusammengebracht, liefert sie salzartige Verbindungen der allgemeinen Formel  $C_{10}H_7NO_2X$ , worin X ein Molekül einer einbasischen Säure bedeutet. Mit weiterem Hinblicke auf die Thatsache, dass sie bei trockener Destillation mit Aetzkalk wie Königs<sup>4)</sup> mittheilte, Chi-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1518.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 2012.

<sup>3)</sup> Wien. Akad. Ber. 2. Abth. 1874.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XII, 97.

nolin liefert, erscheint die Verdoppelung ihrer einfachsten Formel unzulässig und ist ihre Natur evident die einer Chinolinmonocarbon-säure.

Durch Chromsäure wird sie sehr schwierig weiter oxydirt, weit leichter durch Kaliumpermanganat. Die hierbei entstehenden Produkte sind zum Theil anders als ich sie vor einiger Zeit beschrieb<sup>1)</sup>.

Nachdem Weidel angab, dass seine Oxycinchameronsäure auch durch Oxydation der Cinchomeronsäure erhalten werden könne, einer Säure, die ich schon vor längerer Zeit als Pyridindicarbonsäure ansprach, was sie nach den neuesten Untersuchungen von Weidel und v. Schmidt<sup>2)</sup> thatsächlich auch ist, konnte erstere nicht gut anders als ein Oxyderivat der Dicarbonsäure aufgefasst werden, vielleicht  $C_7H_5NO_5$ , eine Formel mit der Weidel's, so wie auch meine Analysen sehr annähernd übereinstimmten, da nach Weidel beide Säuren ein und dasselbe stickstofffreie Pyroprodukt liefern.

Hiermit stand anscheinend im Einklange, dass bei energischerer Oxydation der Cinchoninsäure nur Oxycinchomeronsäure erhalten wurde, bei mässigerer neben letzterer noch eine zweite, in Wasser überaus schwerlösliche Säure, deren Eigenschaften denen der Cinchomeronsäure überaus ähnlich waren. Letztere hat sich nun bei der weiteren Untersuchung als ein durch Umkrystallisiren nicht trennbares, krystallwasserfreies Gemenge von Cinchoninsäure und Oxycinchomeronsäure erwiesen, welche Componenten durch die Kupfersalze leicht und vollständig getrennt werden können.

Es hat sich somit herausgestellt, dass ausser geringen Mengen Oxalsäure nur die Oxycinchomeronsäure gebildet wird. Letztere ist Pyridintricarbonsäure und vermag alle drei theoretisch möglichen Reihen von Salzen zu liefern, die fast sämmtlich krystallwasserhaltig sind. Sehr charakteristisch sind das secundäre Silbersalz,  $C_8H_3Ag_2NO_6 + H_2O$ , dann das secundäre und primäre Kupfersalz. Zweifelsohne ist sie identisch mit der gleichnamigen Säure von Hoogewerff und van Dorp<sup>3)</sup>, wenn auch die von letzteren Chemikern gelieferte Beschreibung mit meinen Erfahrungen nicht ganz übereinstimmt.

Das normale Kalksalz liefert bei der trockenen Destillation Pyridin, die Säure selbst, mit Phosphorpentachlorid behandelt, giebt ein unter vermindertem Druck unzersetzt siedendes Chlorid, das, mit kaltem Wasser zusammengebracht, die ursprüngliche Verbindung regenerirt.

Wird die Pyridintricarbonsäure vorsichtig zum Schmelzen erhitzt, so entweicht Kohlensäure neben wenig anderen Gasen und die Schmelze enthält ein Säuregemisch, aus dem durch wiederholtes Krystallisiren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1107.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1146.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 159.

aus Wasser eine in gut ausgebildeten, körnigen Krystallen anschliessende Säure isolirt werden konnte, die die Zusammensetzung einer Pyridinmonocarbonsäure hat, während die leichter löslichen Parthien Zahlen lieferten die auf ein Gemisch von Mono- und Dicarbonsäure schliessen lassen.

Die Monocarbonsäure schmilzt im verschlossenen Röhrchen bei  $305^{\circ}$ , unter gewöhnlichem Drucke verflüchtigt sie sich vollständig ohne zuvor zu schmelzen und sublimirt in schönen, tafelförmigen Kryställchen. Sie liefert in wässriger Lösung, mit Kupferacetat versetzt, beim Erwärmen ein grün gefärbtes Kupfersalz. Zu einer ausführlichen Untersuchung reichte das Material nicht aus, der sehr bedeutende Unterschied zwischen dem Verflüssigungspunkt dieser Monocarbonsäure und jenem der Nicotinsäure ( $228-229^{\circ}$ ), sowie der Picolinsäure von Weidel ( $134.5-136^{\circ}$ ) macht es aber jetzt schon zweifellos, dass in jener die dritte nach den Koerner'schen Formeln mögliche Monocarbonsäure des Pyridins vorliegt, die  $\gamma$ -Säure heissen möge.

Nach neueren Versuchen geht die Pyridintricarbonsäure, bei  $125^{\circ}$ , etwa 2 Stunden getrocknet, fast quantitativ in eine Dicarbonsäure über, die bis auf ganz geringe Differenzen alle Eigenschaften der Cinchomeronsäure Weidel's zeigt.

Mit Hinblick auf das von Weidel kürzlich beschriebene, optisch active  $\beta$ -Picolin möchte ich darauf aufmerksam machen, dass für dieses nach der Koerner'schen Formel ein asymmetrisches Kohlenstoffatom nicht möglich, dessen Activität dann nach der van't Hoff'schen Hypothese also nicht erklärbar ist.

Mit Berücksichtigung des geringen Drehungsvermögens, das Weidel beobachtete, erscheint es aber wohl angezeigt, das Ergebniss einer weiteren Untersuchung abzuwarten, welche entscheidet, ob die beobachtete Activität nicht etwa einer geringen Verunreinigung zuzuschreiben ist, oder ob wirklich eine Ausnahme von dem van't Hoff'schen Gesetze vorliegt, nach dem nur asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltende Substanzen optisch drehungsfähig sein können.

In einem der letzten Hefte dieser Berichte findet sich eine Correspondenz aus Petersburg, die Versuche der HH. Butlerow und Wischnegradsky über das Chinin <sup>1)</sup> mittheilt. Anknüpfend hieran mache ich darauf aufmerksam, dass ich schon vor mehr als einem halben Jahre durch Oxydation des Chinins eine Säure  $C_{11}H_9NO_3$ , die Chininsäure, erhielt, und den Unterschied zwischen Cinchonin und Chinin betreffend in Kürze, doch in nicht misszuverstehender Weise dieselben Folgerungen zog, wie sie von den HH. Butlerow und Wischnegradsky ausgesprochen werden. Meine damals ausgesprochene Vermuthung, die Chininsäure dürfte unter Kohlensäure-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2093.

abspaltung einen Körper von der Zusammensetzung eines Oxylepidins liefern, ist durch die bezeichnete Correspondenz als richtig dargelegt worden.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sowie die durch Oxydation darstellbaren Säuren sich auch die durch Einwirkung von Aetzkali auf Chinin und Cinchonin erhaltenen Produkte dem von mir verfochtenen Zusammenhang zwischen Chinin und Cinchonin sehr gut anpassen, vorausgesetzt, dass man die Structur dieser Alkaloide anders auffasst, als sie Wischnegradsky für das Cinchonin vorschlug. Jedenfalls würde die Erkenntniss jener wesentlich gewinnen, gelänge es darzu-  
thun, dass die beim Schmelzen mit Aetzkali entstehenden Fettsäuren einem secundären Processe entstammen und ich bin in der That überzeugt, dass das feste Spaltungsprodukt, das weiter mit Aetzkali behandelt Aethylpyridin und Fettsäuren liefert, letztere in Folge tief greifender Zersetzung bildet.

Wien, December 1879. Laborat. d. Prof. Lieben.

**594. D. Tommasi: Antwort an Herrn Schiff auf einige Bemerkungen zu meiner Abhandlung: „Untersuchungen über die Constitutionsformeln der Eisenoxydverbindungen“.**

(Eingegangen am 13. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem von Hrn. Schiff für die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft verfassten Auszug meiner Abhandlung über die Eisenoxydhydrate, machte derselbe einige Bemerkungen, auf welche ich mich genöthigt sehe, zu antworten.

Herr Schiff sagt: „Die Verbindungen der Eisenoxydhydrate mit den Eisenoxydsalzen betrachtet Tommasi nur als Gemenge, auch selbst da, wo einfache Molekularverhältnisse der Componenten vorliegen. Er hält sich an die älteren, complicirteren Formeln derartiger Verbindungen, und auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Formeln hinweisend, glaubt er damit auch die Existenz der Verbindungen selbst in Frage stellen zu dürfen.“

Herr Schiff irrt sich in diesem Punkt; denn nicht allein auf theoretische Speculationen, sondern auch auf allgemein bekannte und angenommene Thatsachen mich stützend, gelangte ich dazu, die Existenz der Oxychloride und der basischen Eisennitrate in Frage zu stellen.

Wenn Herr Schiff meine Abhandlung besser gelesen hätte, so hätte er auf Seite 6 Folgendes gefunden:

„Wir halten die Existenz der mit dem Namen der Oxychloride bezeichneten Verbindungen für nicht sehr wahrscheinlich, und zwar aus verschiedenen Gründen, unter denen sich die folgenden finden: