

10. In die Jury zur Beurtheilung der für das Wöhler-Denkmal eingehenden Modelle werden die Herren:

Geh. Reg.-Rath E. Curtius in Berlin,
 Prof. Dr. R. Fittig in Strassburg i./E.,
 Prof. Dr. H. Limprecht in Greifswald,
 Dr. H. Kunheim,
 Dr. C. A. Martins, } in Berlin,
 Bildhauer Prof. F. Schaper,

und als Ersatzmänner die Herren:

Bildhauer Prof. Albert Wolff und } in Berlin,
 Prof. Dr. Adolf Wagner, }

gewählt.

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
 Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

27. G. Lunge und J. Rosenberg: Ueber die Lutidine des Steinkohlentheers.¹⁾

(Eingegangen am 14. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während über die Basen des animalischen Theers ziemlich viel Licht durch verschiedene Arbeiten verbreitet worden ist, von denen die wichtigsten wohl die von Weidel in Gemeinschaft mit Herzog, Pick u. A.²⁾ und die von Ladenburg und Roth³⁾ ausgeführt sind, ist die neuere Literatur über die Basen des Steinkohlentheers eine verhältnissmässig arme. Die älteren Angaben von Greville Williams, Thenius etc. stammen aus einer Zeit, wo die Constitution und erst gar die Isomerie-Verhältnisse der Pyridinderivate unbekannt waren und bedarf es also durchweg einer neuen Erforschung dieses Gegenstandes. Beiträge hiezu lieferten Goldschmidt und Constanț bezüglich der

¹⁾ Nachstehende Mittheilung ist der Beginn einer Arbeit über die von der Reinigungssäure aufgenommenen Bestandtheile des Steinkohlentheers. Da Herr Dr. Rosenberg wegen Uebersiedelung in einen anderen Wohnort die Beteiligung an der Arbeit nicht mehr fortführen kann, so werden die bisher von ihm erhaltenen Resultate mitgetheilt und Fortsetzung der Arbeit im hiesigen Laboratorium vorbehalten.

G. Lunge.

²⁾ Wiener Acad. Berichte 1879—1885.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 47, 910.

Picoline¹⁾) und Oechsner de Coninck²⁾), welcher »das Lutidin des Steinkohlentheers« (welches er also als ein einheitliches zu halten scheint) als Aethylpyridin aussprach, vor allem weil es bei der Oxydation Isonicotinsäure gab²⁾.

Die von uns in Angriff genommene Arbeit über die von der Schwefelsäure beim Reinigen der Theeröle aufgenommenen Substanzen hat sich bisher nur auf die Basen erstreckt und ist zur Zeit nur mit Bezug auf die Lutidine zum Abschluss gekommen.

Es ist selbstverständlich, dass die »Reinigungssäure« der Theerdestillationen, theils in Folge der Verschiedenheit der gereinigten Oele, theils in Folge abweichender Behandlung, ein sehr verschiedenartig zusammengesetztes Product sein muss, und dass sehr häufig der eine Beobachter in einem Materiale Körper entdecken wird, welche anderen Beobachtern bei ihrem Materiale nicht aufstossen oder aufstossen konnten. Die von uns untersuchte Theer-Reinigungssäure wurde uns von der chemischen Fabrik des Herrn Dr. C. Weyl in Mannheim, durch freundliche Vermittelung von Herrn Dr. K. E. Schulze daselbst, überlassen und sei diesen Herren dafür an dieser Stelle bester Dank gesagt.

Die Reinigungssäure enthält neben anderen, noch wenig untersuchten Körpern, erhebliche Mengen von Basen und Sulfosäuren von Kohlenwasserstoffen. Zur Verarbeitung für unsere Zwecke wurde sie mit dem 3—4fachen Volumen Wasser verdünnt und mehrere Tage stehen gelassen. Nach dem Filtriren erhielten wir eine röthlich gefärbte Flüssigkeit, während ein harziger, unangenehm riechender Rückstand zurückblieb, dessen Untersuchung später vorgenommen werden soll. Das Filtrat wurde eingeeigt und mit Natron übersättigt, wodurch sich eine ölige, dunkle, pyridinartig riechende und basisch reagirende Schicht absonderte. Diese wurde abgehoben und mit Wasserdampf destillirt. Das ölige Destillat wurde vom Wasser getrennt, und über Aetzkali wiederholt getrocknet, bis dieses nicht mehr feucht wurde. 20 L Reinigungssäure gaben 800 gr eines solchen gereinigten Basengemisches.

Das Basengemisch wurde nun einer sehr oft wiederholten fraktionirten Destillation mit Hempel'scher Röhre unterworfen. Mit besonderer Präcision wurde die Fractionirung bei den Fractionen zwischen 138—170°, die als die Lutidine enthaltend angesehen werden konnten und vorläufig das grösste Interesse beanspruchten, durchgeführt. Die von 3 zu 3 Grad getrennten Fractionen traten besonders reichlich zwischen 141°—144°, 153°—156° und 162°—166° auf. Zunächst wurden diese 3 Fractionen einer eingehenden, gesonderten Untersuchung unterworfen,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2976.

²⁾ Bull. Soc. Chim. XLII, 252.

wesentlich mit Anlehnung an die Arbeiten von Ladenburg und Roth; ferner wurden die Fractionen von 150°—160° und 160°—170° vereinigt und nach der Methode von Weidel und Herzig (loc. cit.) durch Darstellung der Oxydationsproducte untersucht.

I. Untersuchung der Fraction 141°—144°.

Aus dieser Fraction suchten wir, nach der von Ladenburg und Roth angegebenen Methode¹⁾ durch Fällung mit Quecksilberchlorid aus dem mit Salzsäure übersättigten Basengemische das Quecksilberdoppelsalz eines Lutidins zu isoliren. Durch eine längere Versuchsreihe wurden nun zur Fällung folgende Bedingungen als die günstigsten festgestellt. 1 Volum der zwischen 141°—144° siedenden Fraction wurde mit 2—3 Volum verdünnter Salzsäure übersättigt und darauf mit dem gleichen Volumen concentrirter Quecksilberchloridlösung versetzt. Die Ausscheidung des Doppelsalzes erfolgt bei dieser Verdünnung erst nach längerem Stehen. Alsdann fällt ein in Blättchen krystallisirendes, oft zu ganzen Krystallgruppen vereinigtes, ganz weisses Salz aus, dass nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus kaltem Wasser, bei 180° erweicht und constant bei 182—183° schmilzt. Im durchscheinendem Lichte ist das Salz schwach rosa gefärbt. Es ist in kaltem und noch leichter in warmem Wasser löslich. Alle diese Eigenschaften identifizieren dieses Quecksilberdoppelsalz mit dem von Ladenburg und Roth aus Thierölbasen (Fraction 139—142) isolirten. Die Analyse rechtfertigte die Annahme, dass ein Quecksilberdoppelzalz eines Lutidins vorlag.

Analyse:

0.2047 g Substanz gaben 0.1146 g HgS.

Ber. f. C ₇ H ₉ NHClHgCl ₂	Gefunden
Hg 48.40	48.27 pCt.

Aus dem Quecksilberdoppelsalz erhielten wir durch Behandeln mit Kalilauge und Destillation mit Wasserdampf, nach der bekannten Weise die reine Base, die eine helle, stark riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit darstellt. Siedepunkt 142° (corr.).

Die Base löst sich in kaltem Wasser leichter als in warmem. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1936 g Substanz gaben bei 720 mm Barometerstand und 18° Temperatur 23.7 ccm Stickstoff.

Berechnet für C ₇ H ₉ N	Gefunden
N 13.11	13.31 pCt.

Diese Analysenzahlen, sowie die physikalischen Eigenschaften der Base, welche mit derjenigen von Ladenburg und Roth beschriebenen übereinstimmen, ferner die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte der entsprechenden Quecksilberdoppelsalze und deren übrige Eigen-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 47, 910.

schaften sprechen zur Genüge für ein Lutidin. In unzweideutiger Weise ergab dieses die Oxydation, die eine Dicarbonsäure — die Dipicolinsäure — ergab und zeigte, dass das $\alpha\alpha$ -Dimethylpyridin vorlag.

Oxydation des Lutidins.

Diese wurde mit dem noch vorhandenen Reste von Lutidin (8 g) ganz nach der Methode von Ladenburg und Roth ausgeführt¹⁾. Wir erhielten dabei die Säure in Nadeln krystallisiert, die in kaltem Wasser und Alkohol nicht leicht löslich sind, aber beim Kochen sich in beiden Lösungsmitteln leicht auflösen. Der Schmelzpunkt bleibt nach öfterem Umkrystallisiren unveränderlich bei 224—225°. Etwas höher erhitzt, erfolgt Zersetzung, ohne dass ein nennenswerter fester Rückstand zurückbliebe. Da die Säure nur in geringer Menge erhalten wurde, so konnten die Zersetzungprodukte nicht eingehender untersucht werden. Auftreten von Pyridingeruch und Kohlensäurebildung wurden constatirt.

Zur Analyse wurde die Substanz bis 110° getrocknet:

0.1214 g Substanz gaben 0.2245 g Kohlensäure und 0.0344 g Wasser.

Ber. f. C ₅ H ₃ N< COOH COOH>:	Gefunden
C 50.29	50.41 pCt.
N 2.99	3.3 >

Aus der freien Säure wurde durch Kochen mit kohlensaurem Kalk das Kalksalz der Dicarbonsäure dargestellt. Es ergab kleine, undeutliche Krystalle, die, wie auch Ladenburg und Roth angeben²⁾, 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.2023 g Substanz entsprechen 0.0302 g Wasser.

Ber. f. C ₅ H ₃ N< COO COO>Ca + 2 H ₂ O	Gefunden:
H ₂ O 14.93	14.92 pCt.
Ca 19.52	19.27 >

(auf wasserfreies Salz berechnet).

Die Eigenschaften der Säure als: Schmelzpunkt, Aussehen, Löslichkeit, Verhalten beim Erhitzen, Krystallwassergehalt des entsprechenden Kalksalzes, stimmen mit denjenigen der Dipicolinsäure überein und es ist zufolge dessen im Steinkohlentheer das entsprechende Lutidin, nämlich $\alpha\alpha$ -Dimethylpyridin enthalten.

II. Untersuchung der Fraction 153—156°.

Ladenburg u. Roth³⁾ hatten, aus der zwischen 158—160° übergehenden Fraction der Thierölbasen, mittelst Quecksilberchlorid eine

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 915.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 51.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 913.

einheitliche Base abgeschieden. Da diese Fraction bei uns sehr gering war und einige qualitative Reactionen darlegten, dass aus derselben eine einheitliche Base kaum zu isoliren sei, so nahmen wir die recht reichliche Fraction 153—156° in der angedeuteten Weise in Angriff. Auch hier musste erst eine längere Versuchsreihe die günstigsten Bedingungen zur Abscheidung eines einheitlichen Quecksilberdoppelsalzes aus dem Basengemische feststellen. Nach längerem Experimentiren gelang dieses und blieben wir bei folgenden Bedingungen. Ein Volum der Fraction, mit einem Volum nicht allzu concentrirter Salzsäure übersättigt, wird mit Quecksilberchloridlösung versetzt, bis dieses keine Fällung mehr hervorruft. Es fällt dabei ein reichlicher weisser Niederschlag, der noch nicht ganz rein ist. Wird dieser aufs Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen und alsdann in kochendem Wasser gelöst, so fallen beim Erkalten der Lösung feine Nadeln, zu Büscheln vereinigt, aus. Wenn diese von der Mutterlauge getrennt und nochmals umkristallisiert werden, so stellen sie eine vollkommen reine und einheitliche Verbindung dar. Der Schmelzpunkt liegt constant bei 129—130°. Die Nadeln haben Atlasglanz, lösen sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, was eine Trennung von den vorher beschriebenen, aus der Fraktion 141—149° abgeschiedenen Quecksilberdoppelsalze, ermöglicht. Alle Eigenschaften dieser Verbindung sprechen für die Identität mit dem, von genannten Forschen isolirten Quecksilberdoppelsalze. Die Quecksilberbestimmung bestätigte die von Ladenburg und Roth (l. c.) aufgestellte Formel $C_7N_9NHCl_2 \cdot 2HgCl_2$.

0.1024 g. Substanz	gaben	0.0693 g. HgS.
Berechnet		Gefunden
Hg	58.33	Hg 58.30 pCt.

Aus dem Quecksilberdoppelsalze, das nun in grösserer Menge dargestellt wurde, isolirten wir die Base in der schon angegebenen Weise. Diese, über Kali getrocknet, hatte den Siedepunkt 156—157° (corr.). Sie stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, ist in heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem, löst sich in Aether, Alkohol, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und hat einen ganz eigenthümlichen Ge- ruch. (Ladenburg vergleicht ihn mit den frisch geschnittenen Gurken.)

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0.1623 g Substanz	gaben bei 726 mm Druck 20° Temp. 19.9 ccm Stickstoff.
Ber. für C_7H_9N	Gefunden
N 13.11	13.37 pCt.

Alle angegebenen Eigenschaften stimmen mit denjenigen des so genannten α -Lutidins überein, in dem Ladenburg und Roth die Stellung der beiden Methylgruppen $\alpha\gamma$ annehmen, da die Oxydation zu der Lutidinsäure führt, ein Versuch, den auch wir mit dem gleichen Resultate ausführten.

Oxydation des Lutidins.

Die Oxydation wurde mit 12 g aus dem Quecksilberdoppelsalze dargestellten Lutidins ausgeführt, vermittelst neutraler 3 procentiger Chamäleonlösung, wobei auf jedes Gramm Lutidin 3 g Kaliumpermanganat genommen wurde. (Auch die im ersten Theile der Abhandlung angeführte Oxydation wurde mit diesen Verhältnisszahlen ausgeführt.) Der Versuch wurde in ganz derselben Weise durchgeführt, wie ihn Ladenburg und Roth¹⁾ beschreiben. Aus dem Silbersalze wurde die Säure mit Schwefelwasserstoff frei gemacht und durch Umkristallisiren gereinigt. Wir erhielten sie in kleinen Schuppen, übereinstimmend mit den Eigenschaften der Lutidinsäure. Schmelzpunkt 235°. Die Ausbeute war nicht sehr gut, da an gereinigter Säure blos 4 g erhalten wurden. Dieselbe Säure wurde auch bei der Oxydation der vereinigten Fractionen 150—160° und 160—170° erhalten, wie dies weiter unten angegeben ist. Es war sehr interessant, die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Säuren bezüglich ihrer Eigenschaften zu vergleichen, um so eher, da Ladenburg und Roth²⁾ schon vermuteten, dass die geringe Verschiedenheit der Eigenschaften beider Säuren sich auf unbedeutende Verunreinigungen zurückführen lassen, welche der aus dem Basengemische dargestellten Säure anhaften. Wir wollen schon hier diese Vergleichung, welche vollkommen zu Gunsten der Ansicht der genannten Forscher spricht, anstellen und werden uns in dem dritten Theile dieser Abhandlung vorzüglich mit der Isocinchomeronsäure beschäftigen. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Säuren stimmen überein bezüglich ihrer Löslichkeitsverhältnisse. In kaltem Wasser, Aether, Benzol, sind sie schwer, in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich. Die beim Erhitzen auftretenden Zersetzungspredkte sind, wie die unten beschriebenen Versuche zeigen, die gleichen. Es resultirt Kohlensäure und Isonicotinsäure. Ferner sind übereinstimmend bei beiden Säuren der Gehalt an Krystallwasser, die Fällungen mit Kupfer- und Blei-Lösungen und der Gehalt an Krystallwasser der entsprechenden Kalksalze. Die Verschiedenheit bezieht sich auf die äussere Erscheinung. Die aus einheitlichem Lutidin erhaltene Säure krystallisiert in glänzenden Schuppen, die aus dem Basengemische erhaltene ist mikrokristallinisch, glanzlos. Erstere färbt sich mit Eisenoxydulsalz (Ferrosulfat) röthlichgelb, letztere rein blutroth. Der Schmelzpunkt der erstenen liegt constant bei 235°, derjenige der letzteren selbst nach vielfältigem Umkristallisiren bei 223° (corr.). Trotz dieser Abweichungen sind beide Säuren identisch, da die Abweichungen nur manche physikalischen Eigenschaften betreffen, die chemischen Eigenschaften aber völlig übereinstimmen. Die

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 915.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 915.

aus einheitlicher Base dargestellte Säure ist reiner, als die aus dem Gemische zweier Dicarbonsäuren und Monocarbonsäuren (vergleiche III. Theil dieser Abhandlung und Weidel und Herzig, Wiener Acad. Berichte, 1879, II. Abth.) isolirte.

Die Elementaranalyse der Säure (aus einheitlicher Base) ergab folgende einer Dicarbonsäure entsprechende Zahlen:

0.1875 g Substanz gaben bei 110° getrocknet 0.0174 g Wasser.

0.1701 g Substanz gaben 0.3108 g Kohlensäure und 0.0507 g Wasser.

Ber. für C ₅ H ₃ N< COOH COOH	+ H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	9.72	9.28 pCt.
Ber. für C ₅ H ₃ N< COOH COOH		Gefunden
C	50.29	49.78 pCt.
H	2.99	3.29 »

Die aus beiden Säuren gleichzeitig, unter denselben Bedingungen (Versetzen der neutralen Ammonsalzlösung der Säure mit Chlorcalcium und Eindampfen) dargestellten Kalksalze, haben das ganz gleiche Aussehen und sind beide schwer löslich. Beide enthalten 1 Molekül Krystallwasser, weches sie erst bei 200° abgeben.

0.1747 g des Kalksalzes ergab bei 200° einen Verlust entsprechend 0.0126 g Wasser.

Ber. für C ₅ H ₃ N< COO COO>Ca + H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	8.07
0.1621 g Substanz gab 0.0438 g Kalk	7.80 pCt.
Ber. für C ₅ H ₃ N< COO COO>Ca	Gefunden
Ca	19.51

Analyse des Kalksalzes der Säure aus Basengemische isolirtem Lutidin:

0.2347 g Substanz ergaben bei 200° getrocknet 0.0189 g H₂O.

Ber. für C ₅ H ₃ N< COO COO>Ca + H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	8.07
0.2158 g Substanz gaben 0.0587 g Kalk	8.05 pGt.
Ber. für C ₅ H ₃ N< COO COO>Ca	Gefunden
Ca	19.51

Die Fällungen beider Säuren mit Lösungen von essigsaurem Kupfer sind hellblau, mit essigsaurem Blei weiss und amorph.

Es wurden die, beim Erhitzen beider Säuren auftretenden, Spaltungsproducte parallel untersucht. In zwei kleinen Retortchen erhielten wir die Säuren mit eingesenktem Thermometer auf 245—250°, während ein Wasserstoffstrom eingeleitet wurde. Es entwickelte sich Kohlensäure, die in Barytwasser eingeleitet wurde, und im Halse der Retorte

fand sich nach beendetem Versuche ein gelbliches Sublimat vor. Dieses in bekannter Weise gereinigt, gab ein unlösliches grünes Kupfersalz, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Sprach schon dieses Salz für Isonicotinsäure, so wurde dies noch festgestellt durch den Schmelzpunkt der gereinigten Säure. Aus dem Filtrate von Schwefelkupfer fiel nach Eindampfen eine in Nadeln krystallirende Säure aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 301—303° (uncorr.) hatte. Die Säure war in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, blos durch kochendes Wasser wurde sie aufgenommen. Diese Versuche wurden immer parallel mit dem gleichen Resultate bei beiden Säuren ausgeführt.

Aus diesem zweiten Theil der Arbeit geht nun hervor, dass im Steinkohlentheer sich auch das α - γ -Lutidin befindet. Dieses wurde als solches isolirt, und ist ferner charakterisiert durch sein Quecksilberdoppelsalz und in unzweideutiger Weise durch sein Oxydationsproduct, die α -Lutidinsäure.

III. Untersuchung der Fractionen bis 170°.

Ausser den beiden ausführlich untersuchten Fractionen war die zwischen 162—166° übergehende besonders reichlich. Es wurde nun diese in Angriff genommen und untersucht, ob sich nicht durch die so sehr bequeme Fällungsmethode mit Quecksilberchlorid ein einheitliches Individuum isoliren lässt. Wir stellten eine ganze Reihe von Versuchen mit den möglichsten Abänderungen an, allein das gewünschte Resultat wurde nicht erreicht. Man erhält wohl krystallinische Fällungen, doch sind diese nicht einheitlich und sogar mit dem Chlorhydrat der Basen verunreinigt.

Andere Fällungsmittel wurden vorläufig nicht angewendet. In analoger Weise wurden die anderen Fractionen 160—170° untersucht, ergaben aber dasselbe negative Resultat. Geringe Mengen von Anilin, das in diesen Fractionen aufzutreten beginnt, wirkt auch hemmend auf die Untersuchung.

Um aber festzustellen, ob sich in dieser Fraction auch ein Lutidin vorfindet, gingen wir nach der Methode von Weidel und Herzig vor. Die vereinigten, zwischen 160—170° und ebenso zwischen 150—160° übergehenden Fractionen wurden mit Kaliumpermanganat oxydiert. Der Gang der Oxydation, die Isolirung der Säuren ist von genannten Forschern in solch genauer und ausführlicher Weise beschrieben worden, dass wir uns eine Beschreibung unserer Versuche, welche nur eine Wiederholung der Angaben jener Chemiker sein würde, ersparen können. Das Resultat war qualitativ dasselbe bei beiden Fractionen, nur erzielten wir bei der Fraction 150—160° eine geringe Ausbeute,

¹⁾ Wiener Acad. Berichte 1879, II. Abth., Bd. 80, 821.

eine relativ bessere der Fraction 160—170°. Die Oxydation wurde bei der Fraction 150—160° mit 25 g, bei 160—170° mit 50 g Basengemisch angestellt.

Das Resultat beider Versuche stimmte mit demjenigen von Weidel und Herzig (loc. cit.) genau überein, obwohl genannte Forscher von Thierölbasen ausgingen. Es gelang uns die beiden Säuren: α -Lutidinsäure und die Isocinchomeronsäure zu isoliren. Von diesen beiden Säuren wurde die α -Lutidinsäure schon vorher beschrieben, und wollen wir hier blos noch die Zahlen der Elementaranalyse hinzufügen.

0.2109 g getrocknete Substanz ergaben 0.3887 g Kohlensäure und 0.0602 g H₂O.

Ber. für C ₅ H ₃ N^{COOH}COOH		Gefunden
C	50.29	50.12 pCt.
N	2.99	3.14 »

Es erübrigt noch die Beschreibung der Isocinchomeronsäure die auf ein drittes Lutidin im Steinkohlentheer, in welchem die Methylgruppe die Stellung $\alpha\beta'$ hätten, schliessen lässt.

Isocinchomeronsäure.

Diese Säure wurde aus dem Säurengemische — entstanden durch Oxydation der Fractionen 150—160°; 160—170° — nach der Methode Weidel und Herzig (l. c.) isolirt. Sie ist nämlich in kaltem Wasser fast unlöslich, während die Lutidinsäure ziemlich löslich darin ist. Durch öfteres Wiederholen dieses Prozesses, in ganz derselben Art, wie ihn genannte Forscher angeben und Umkristallisiren der Säure, aus salzsäurehaltigem und schliesslich reinem Wasser, erhielten wir sie in analysenreinem Zustand, als weisses Pulver, welches in kaltem Wasser, Aether, Alkohol und Benzol fast unlöslich, blos durch Kochen mit Alkohol oder Wasser in Lösung zu bringen ist. Auch alle anderen Eigenschaften fanden wir übereinstimmend mit denen der Isocinchomeronsäure, doch wollen wir uns hier blos auf diejenigen beschränken, die für die Identificirung besonders charakteristisch sind. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 230° C., sie fällt mit Blei- und Silbersalzlösungen als weisser Niederschlag, mit Kupfersalzen giebt sie eine blaue, mit Eisenoxydulsalzen eine gelbrothe Fällung. Sie enthält, wie es folgende Analysenzahlen belegen, (1 Molekül) Krystallwasser, wie dies auch Weidel u. Herzig angeben (l. c.) und später L. Weiss¹⁾ bei der synthetisch dargestellten Säure gefunden hat.

¹⁾ Diese Berichte XIX.

0.2556 g Substanz verloren bei 110° 0.0234 g Wasser.

Ber. für C ₅ H ₃ N < COOH COOH + H ₂ O	Gefunden
H ₂ O 9.72	9.16 pCt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.1819 g Substanz gaben 0.3368 g CO₂ und 0.0484 g H₂O

Ber. für C ₅ H ₃ N < COOH COOH	Gefunden
C 50.28	C 50.52 pCt.
N 2.99	N 3.04 »

Zur weiteren Charakterisirung stellten wir das saure Ammonsalz der Säure dar¹⁾. Wir erhielten es schön krystallisiert vom Schmelzpunkte 251—252° C. Schliesslich untersuchten wir das Verhalten dieser Säure beim Erhitzen.

Wir führten diesen Versuch in der Weise aus, wie ihn Weidel und Herzig (Monatshefte VI, 983, II. Versuch) angeben, und erhielten als Resultat Nicotinsäure. Schmelzpunkt 229° C.

Wenn es also auch vor der Hand noch nicht gelungen ist, aus den höheren Fractionen ein weiteres Lutidin zu isoliren, so ist dessen Vorhandensein, durch die eben beschriebene Untersuchung ausser Zweifel gestellt. Es ist dieses Lutidin ein $\alpha\beta'$ -Dimethylpyridin.

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich in Folgendem zusammenfassen. In dem Theer, von dessen Behandlung die von uns verarbeitete Reinigungssäure stammt, befinden sich in den Fractionen bis 170° C. drei Lutidine, und zwar sämmtlich als Dimethylpyridine. Es sind dies folgende: 1. $\alpha\alpha$ -Dimethylpyridin, als solches isolirt. Siedepunkt 142°, charakterisiert durch das Quecksilberdoppelsalz und Ueberführung in die Dipicolinsäure. 2. $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin, als solches isolirt. Siedepunkt 156—157°, charakterisiert durch das Quecksilberdoppelsalz und die entsprechende Dicarbonsäure der Lutidinsäure. 3. $\alpha\beta'$ -Dimethylpyridin, als solches nicht isolirt, aber durch Reindarstellung des entsprechenden Oxydationsproductes, der Isoinchimeronsäure nachgewiesen.

Oechsner de Coninck beschreibt in einer oben erwähnten Abhandlung auch ein Aethylpyridin des Steinkohlentheers. Wir haben ein solches nicht gefunden, was natürlich ganz einfach daran liegen kann, dass dasselbe in manchen Theeren vorkommt, in anderen aber fehlt. Immerhin ist auch nicht ausgeschlossen, ob nicht jenes »Aethylpyridin«, das bei der Oxydation Isonicotinsäure gab, nicht vielmehr das $\alpha\gamma$ -Dimethylpiridin gewesen ist. Die Siedepunkte beider

¹⁾ Monatshefte VI, 980.

Körper fallen fast zusammen und es erscheint sehr leicht möglich, dass bei der Behandlung des Oxydationsproductes 1 Molekül Kohlensäure abgespalten und dadurch Isonicotinsäure gebildet wurde. Man darf wohl um so mehr wagen, diese Vermuthung auszusprechen, als bisher im Steinkohlentheer auch von Kohlenwasserstoffen nur methylierte Derivate, keine solchen mit längeren Seitenketten gefunden worden sind.

28. W. Müller-Erzbach: Die Dissociation des phosphorsauren Natrons und das aus seiner Dampfspannung abgeleitete Maass für die chemische Anziehung des Krystallwassers.

(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die Adhäsionskraft des von Thonerde oder Eisenoxyd absorbierten Wassers zu bestimmen, hatte ich aus der Dampfspannung dieses Wassers die Zahl der Wärmegrade ermittelt, um welche unverbundenes Wasser von der Versuchstemperatur an abzukühlen ist, damit es eine mit der des absorbierten gleiche Spannung annimmt¹⁾. Da eine solche Abkühlung dieselbe Veränderung bewirkt, wie die Adhäsion, so wurde sie als gleichwerthig angesehen und der gefundene Unterschied in den verschiedenen Spannungen entsprechenden Temperatur ergab das Kraftmaass nach Wärmeeinheiten. Es war nur noch zu beachten, dass das absorbierte Wasser als fest anzusehen ist und deshalb jene Maasszahl noch mit 0.502, der specifischen Wärme des Eises, multiplicirt werden muss. Die Anziehung des chemisch gebundenen Wassers kann ganz auf dieselbe Weise gemessen werden, indem man die Dissociationsspannung benutzt. In beiden Fällen wird dabei zwar ausschliesslich der Energieverlust des einen der sich bindenden Stoffe berücksichtigt, aber dadurch vereinfacht sich gerade die Bestimmung, weil so nur die Veränderungen der bestimmten Eigenschaft eines einzigen Körpers zu vergleichen sind.

Zahlreiche mit dem vorgeschlagenen Maasse gefundene Resultate²⁾ führten auf den an sich wahrscheinlichen und für manche Umsetzungen ja erwiesenen Satz, dass die chemische Anziehung an sich bei gleicher Entfernung und unveränderter Wärmecapacität von der Temperatur

¹⁾ Wiedemann's Ann. 28, S. 685.

²⁾ Exner's Rep. 22, S. 538.