

carbonat, vielleicht schon beim Abdestilliren des salzsäurehaltigen Alkohols, wird meist ein nicht unerheblicher Theil der Ester verseift. Es lohnt deshalb, die wässrigen Laugen, welche die Kaliumsalze der Säuren enthalten, wieder mit Kupferacetat zu fällen, um die Säuren wieder zu gewinnen.

Setzt man zu einem Gemisch von einem Pyridincarbonensäureester und etwas mehr als der berechneten Menge Essigester die berechnete Menge Natriumalkoholat, so findet erhebliche Erwärmung statt, und nach kurzer Zeit erstarrt der Brei zu einer harten Masse. Die so entstandenen Natriumsalze der Pyridoylessigester, $C_5H_4N.C(ONa):CH.CO_2C_2H_5$, die in Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich und aus Alkohol leicht umzukrystallisiren sind, lassen auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure die freien Pyridoylessigester als Oele sich abscheiden. Es ist jedoch bisher nur bei der γ -Säure gelungen, den freien Ester in reinem Zustande zu gewinnen, weil dieser fest ist, während die beiden andern flüssig sind und auch bei der Destillation im Vacuum sich zersetzen. Dagegen kann man sehr leicht in reinem Zustande die Kaliumsalze und die Kupfersalze, Erstere durch Zusatz concentrirter Kaliumcarbonatlösung, Letztere von Kupferacetat, gewinnen. Die salzsauren Salze der Ester sind viel leichter zersetzlich als die Metallsalze. Ueber die Eigenschaften und die weitere Untersuchung dieser Verbindungen soll demnächst berichtet werden.

Bei dieser Untersuchung wurde ich von den HHrn. Donchi, Lewin und Drexler, welche die eingehendere Untersuchung der Pyridoylessigester übernommen und zum Theil bereits ausgeführt haben, unterstützt.

198. A. Pinner und J. Lewin: Ueber $\alpha\alpha'$ -Methylpyridin-carbonsäure.

(Mitgetheilt von Hrn. Pinner in der Sitzung vom 9. April.)

Wie in der vorhergehenden Abhandlung ausgeführt ist, erhält man durch Oxydation der bei $135-142^\circ$ siedenden Antheile der aus dem Steinkohlentheer isolirten Pyridinbasen mittels Kaliumpermanganats die Kaliumsalze verschiedener Säuren, die sich zunächst durch die Kupfersalze, dann durch ihre verschiedene Löslichkeit in reinem Zustande erhalten lassen. Nach dem Auskrystallisiren der β - und γ -Pyridincarbonensäure erhält man schliesslich syrupdicke Lösungen, welche allmählich zu einem festen Kuchen erstarren. Diese Massen stellen die in der Literatur noch nicht beschriebene sechste Methylpyridin-carbonsäure dar. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol, in welchem sie in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich ist, gereinigt, bildet sie lange, weisse, schöne, glänzende Nadeln, die

bei 84—85° schmelzen und wasserfrei sind. In Wasser und Alkohol ist die Säure äusserst leicht löslich.

0.1504 g Sbst.: 0.3332 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1718 g Sbst.: 0.38379 g CO₂, 0.0821 g H₂O. — 0.1475 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.2238 g Sbst.: 19.4 ccm N (14°, 754 mm).

C₇H₇NO₂. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.
Gef. » 60.42, 60.91, 60.74, » 5.14, 5.31, 5.01, » 9.86.

Das Chlorhydrat, C₇H₇NO₂.HCl, bildet in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, bei 138° schmelzende Blätter.

Das saure Sulfat, C₇H₇NO₂.H₂SO₄, bildet in kaltem Alkohol schwer lösliche, farblose, stark glänzende, hexagonale Prismen.

0.2152 g Sbst.: 0.2095 g BaSO₄.

Ber. H₂SO₄ 41.7. Gef. H₂SO₄ 41.6.

Das Baryumsalz, (C₇H₆NO₂)₂Ba, durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt, bildet glänzende Blätter, die nicht in Alkohol, leicht namentlich in warmem Wasser löslich sind.

0.2064 g Sbst.: 0.118 g BaSO₄.

Ber. Ba 33.5. Gef. Ba 33.62.

Das Kupfersalz, (C₇H₆NO₂)₂Cu, krystallisirt entweder mit einem oder mit zwei Mol. Wasser. Es wurde aus der mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat neutralisirten Lösung der Säure auf Zusatz von Kupferacetat erhalten. Aus heissen, verdünnten Lösungen scheidet sich allmählich das Salz mit 2 H₂O in prachtvollen, bläulich-grünen, zugespitzten Prismen aus, während aus concentrirteren Lösungen das Salz mit 1 H₂O in blauen, tafelförmigen Krystallen erhalten wird. Beide Salze sind in Wasser schwer löslich.

Das prismatische Salz verlor bei 120—140° 9.34 pCt. Wasser (berechnet für 2 H₂O 9.7 pCt.) und lieferte 16.66 pCt. Cu (berechnet für (C₇H₆NO₂)₂Cu + 2 H₂O : 17.09 pCt. Cu).

Das blaue Salz verlor bei 120—140° 5.8 pCt. H₂O (berechnet für 1 H₂O : 6.7 pCt.) und lieferte 17.3 pCt Cu (berechnet für (C₇H₆NO₂)₂Cu + H₂O : 18.05 pCt. Cu). Das Salz war nicht vollständig trocken.

Endlich wurde diese Methylpicolinsäure zur weiteren Feststellung ihrer Constitution zur Dicarbonsäure oxydirt und die αα'-Pyridindicarbonsäure erhalten.