

stalle wünschenswerthen Aufschluss darüber gegeben, dass man es lediglich mit einer isomeren Verbindung zu thun hat.

| | |
|-----------------------------|------------|
| Ber. für $C_{22}H_{15}NO_3$ | Gefunden |
| C 77.42 | 77.11 pCt. |
| H 4.39 | 4.60 » |

Die niedrig schmelzende Substanz liefert bei der Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure in gleicher Weise wie die hochschmelzende Materie eine Base von gelber Farbe.

Jedenfalls laden die gemachten Beobachtungen zu weiteren Untersuchungen ein.

577. Alfred Behrmann und A. W. Hofmann: Ueber die Amide der Citronensäure; Umwandlung derselben in Pyridinverbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXIX.]

(Eingegangen am 10. November.)

Ausgangspunkt der im Folgenden niedergelegten Beobachtungen sind die Versuche über die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide gewesen, welche der Eine¹⁾ von uns während der letzten drei Jahre mehrfach zum Gegenstande von Mittheilungen an die Gesellschaft gemacht hat.

Diese Versuche haben sich bisher ausschliesslich mit den Amideneinbasischer Säuren beschäftigt. Die Umwandlungen, welche dieselben erleiden, mussten den Wunsch erwecken, die Amide auch mehrbasischer Säuren in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. In diesem Sinne sind denn auch die Amide der zugänglicheren zweibasischen Säuren, wie der Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure, wiederholt in Angriff genommen worden. Allein die Ergebnisse dieser Versuche haben auch nicht entfernt den gehegten Erwartungen entsprochen; in den meisten Fällen erfolgte auf Zusatz einer alkalischen Bromlösung alsbald eine stürmische Stickstoffentwicklung, und man gelangte schliesslich zu Verbindungen, die keinen Stickstoff mehr enthielten, mithin aus dem Rahmen der beabsichtigten Untersuchung heraustraten.

Ganz ähnlich ist es uns bei dem Versuche ergangen, die Reaction an den Amideneinbasischer Säuren zu erproben. Bei der Einwirkung

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 2725; XV, 407, 756, 762; XVII, 1406.

von Brom und Alkali auf das Citramid entwickelt sich Stickstoff in Strömen, und man stösst dann bei weiterfortgesetzter Einwirkung auf ähnliche Erscheinungen, wie sie Cahours¹⁾ bei der Behandlung citronensaurer Salze mit Brom beobachtet hat.

Gelegentlich dieser Versuche waren jedoch die Amide der Citronensäure, welche man bisher noch sehr wenig studirt hat, und zumal das Citrotriamid in grösserer Menge dargestellt worden, und ein Paar Versuche gerade mit dem letztgenannten Körper führten bald zu Beobachtungen, welche werth schienen, weiter verfolgt zu werden.

Amide der Citronensäure.

Das *Citrotriamid* oder, wie wir es der Kürze halber nennen wollen, das *Citramid* ist bisher so gut wie unbekannt geblieben, was um so auffallender ist, als die entsprechende Anilinverbindung schon vor vielen Jahren von Pebal²⁾ gelegentlich seiner schönen Arbeit über die Anilide der Citronensäure eingehend studirt worden ist. Ueber amidartige Derivate der Citronensäure liegen allerdings bereits Angaben von Sarandinaki³⁾ und Kämmerer⁴⁾ vor. Beide Forscher gingen bei ihren Versuchen von dem Aethyläther der Citronensäure aus, auf den sie das Ammoniak in alkoholischer Lösung einwirken liessen. Die einfachen, von der Theorie zunächst unzweifelhaft in Aussicht gestellten Amide der Citronensäure sind aber merkwürdiger Weise unter diesen Umständen weder von dem Einen noch von dem Anderen beobachtet worden. Möglich, dass sich der Aethyläther der Citronensäure, eine schwer destillirbare Flüssigkeit, nicht ganz leicht in reinem Zustande gewinnen lasse, oder dass die Einfachheit der Reaction durch die Gegenwart freien Alkohols beeinträchtigt werde, Thatsache ist, dass die von den oben genannten Forschern gewonnenen Verbindungen eine auffallende Zusammensetzung zeigen und theilweise auch durch ihre unliebsamen physikalischen Eigenschaften, — Sarandinaki beschreibt sein Citramethan als ein amorphes, grünes, hygroskopisches Pulver, — die Besorgniss erwecken, es könnten nicht hinreichend scharf definirte Körper der Untersuchung unterworfen worden seien.

Jedenfalls schien es, angesichts dieser Beobachtungen, angezeigt, bei der Darstellung des Citramids von dem schön krystallisirten Citronensäure-Methyläther auszugehen und statt des alkoholischen wässrigen Ammoniak in Anwendung zu bringen.

¹⁾ Cahours, Ann. chim. phys. [3] XIX, 484.

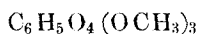
²⁾ Pebal, Lieb. Ann. LXXXII, 78.

³⁾ Sarandinaki, diese Berichte V, 1101.

⁴⁾ Kämmerer, diese Berichte VIII, 763.

Der *citronensaure Methyläther* ist zuerst von Saint-Evre¹⁾ dargestellt und analysirt worden; er erhielt denselben in prismatischen Krystallen. Später hat sich Demondesir²⁾ mit demselben beschäftigt; dieser Beobachter hat jedoch weder bezüglich der Darstellung noch bezüglich der Eigenschaften den Angaben Saint-Evre's wesentlich Neues hinzugefügt. Die ersten genaueren Mittheilungen über diesen Körper verdanken wir Hunäus³⁾, welcher den Schmelzpunkt zwischen 78.5 und 79°, den Siedepunkt (bei theilweiser Zersetzung) zwischen 283 und 287° angiebt.

Wir haben diesen Aether in grosser Menge nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellt, nämlich durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Citronensäure (1 Gew.-Th.) in reinem Methylalkohol (1 Gew.-Th.), bis das Gas nicht mehr absorbirt ward. Beim Erkalten der warmgewordenen Lösung schied sich der Aether in sehr schönen, prismatischen Krystallen ab, welche, da sie das Ausgangsmaterial für unsere Versuche bildeten, nochmals analysirt worden sind. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

| | Theorie | | Versuch |
|-----------------|---------|--------|---------|
| C ₉ | 108 | 46.15 | 46.12 |
| H ₁₄ | 14 | 5.98 | 6.18 |
| O ₇ | 112 | 47.87 | — |
| | 234 | 100.00 | |

Die Ausbeute an Aether beträgt 80—85 pCt. der Theorie. Die Mutterlauge liefert auf nochmaliges Einleiten von Salzsäuregas noch etwas Aether, allein es verlohnt sich kaum ihn zu gewinnen.

Die bezüglich der Eigenschaften von Hunäus gemachten Angaben können wir bestätigen. Nur haben wir die von Hunäus betonte leichte Zersetzbarkeit des Aethers beim Kochen mit Wasser nicht beobachtet. Der Aether lässt sich sehr bequem aus siedendem Wasser umkrystallisiren, und selbst nach dreistündigem Kochen wurde bei einem besonderen Versuche beinahe die ganze Menge des angewendeten Aethers zurückgewonnen.

Das *Citramid* wurde zuerst von Demondesir⁴⁾ beobachtet; er erhielt es gelegentlich der bereits erwähnten Versuche über den Aether, welchen er behufs Darstellung des Amids mit alkoholischem Ammoniak behandelte. Er giebt nur an, dass es ein starrer Körper sei.

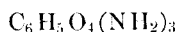
¹⁾ Saint-Evre, Compt. rend. XXI, 1441.

²⁾ Demondesir, Compt. rend. XXXIII, 141.

³⁾ Hunäus, diese Berichte IX, 1749.

⁴⁾ Loc. cit. supra.

Wir haben das Amid durch Uebergiessen von Citronensäure-Methyläther (1 Gew.-Th.) mit sehr starkem wässerigen Ammoniak (4—5 Gew.-Th.) bei gewöhnlicher Temperatur in reichlicher Menge gewonnen. In der Regel wurde die stärkste Ammoniakflüssigkeit von 0.88 Vol.-Gew., welche etwa 36 pCt. Gas enthält, in Anwendung gebracht. Ammoniakflüssigkeit von grösserer Verdünnung, als dem Vol.-Gew. 0.91 entspricht, muss vermieden werden, weil in diesem Falle kein Citramid mehr erhalten würde. Lässt man die Flüssigkeit einige Stunden stehen, so sind die Krystalle des Aethers verschwunden, und bald darauf beginnt das Amid sich krystallinisch auszuschcheiden. Mitunter erscheinen die Krystalle des letzteren bereits, ehe noch der Aether vollständig in Lösung übergegangen ist. Wenn sich die Krystalle nicht weiter vermehren, werden sie abfiltrirt. Man erhält bei Anwendung starken Ammoniaks 50 bis 60 pCt. der theoretischen Ausbeute, bei verdünnterem Ammoniak weit weniger. Die ausgeschiedenen Krystalle sind nahezu rein. Für die Analyse sind sie zuvor noch aus Wasser umkrystallisirt und dann bei 100° getrocknet worden. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

| | Theorie | | Versuch | | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|-------|
| | | | I. | II. | III. |
| C ₆ | 72 | 38.10 | 38.22 | — | — |
| H ₁₁ | 11 | 5.82 | 6.02 | — | — |
| N ₃ | 42 | 22.22 | — | 22.60 | 22.02 |
| O ₄ | 64 | 33.86 | — | — | — |
| | 189 | 100.00 | | | |

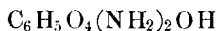
Nachdem sich der Methyläther durch die Einwirkung von wässerigem Ammoniak mit solcher Leichtigkeit in Citramid verwandelt hatte, war es, angesichts der Beobachtungen von Sarandinaki und von Kämmerer, von Interesse zu untersuchen, ob sich nicht auch bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak das Citramid erhalten lasse. Der Methyläther geht in der That, wie man nicht anders erwarten konnte, auch bei Gegenwart von Alkohol in das Amid über. Die oben angeführte Stickstoffbestimmung III ist mit so gewonnenem Citramid ausgeführt worden. Bei Anwendung alkoholischen Ammoniaks erfolgt aber die Amidbildung ungleich langsamer, man muss die Mischung Wochen lang stehen lassen, und die Ausbeute ist stets weit geringer. Auch nimmt die Flüssigkeit an der Luft schnell eine grünlliche Färbung an. Im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, setzt die Mischung ein grünes, amorphes Pulver ab. Jedenfalls ist die Darstellung mit Hülfe des wässerigen Ammoniaks eine ungleich einfachere und ergiebigere.

Das Citramid ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich. 100 Gewichtstheile lösen bei 18° 2.7, bei 100° 33.3 Gewichtstheile Citramid. Von Alkohol, Aether und den übrigen

neutralen Lösungsmitteln wird es nicht aufgenommen. Das Citramid lässt sich ohne Zersetzung bis auf 180—190° erhitzen; über 200° fängt es an sich stark zu bräunen und ist bei 210—215° zu einer schwarzen Flüssigkeit geschmolzen. Durch Säuren und Alkalien erleidet das Citramid die den Amiden eigenthümliche Spaltung in Säure und Ammoniak. Unter gewissen Umständen erscheinen aber bei der Einwirkung von Säuren eigenthümliche Umbildungsproducte, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden. Noch muss bemerkt werden, dass man vergeblich versucht hat, durch Behandlung sei es mit Acetylchlorid, sei es mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat des Amids zu erzeugen. Eine Quecksilberverbindung hat sich gleichfalls nicht erhalten lassen.

Es wurde bereits oben bemerkt, dass man selbst in günstigen Operationen nicht mehr als 50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute an Citramid erhalte. Es müssen also neben dem Citramid noch andere Verbindungen gebildet werden. Die Mutterlauge der Krystalle enthält in der That, wie dies auch Demondesir¹⁾ bereits angedeutet hat, die Amidosäuren der Citronensäure. Sie waren aber bisher weder dargestellt noch näher untersucht worden. Ihre Isolirung gelingt, nicht ganz mühelos, auf folgende Weise.

Citrodiaminsäure. Die Mutterlauge des Citramids wird zur Consistenz eines Syrups eingedampft, wobei sie eine dunkle Farbe annimmt. Die concentrirte Flüssigkeit setzte selbst nach wochenlangem Stehen keine Krystalle ab. Wird sie aber mit gewöhnlicher Salpetersäure angesäuert und dann mit viel Alkohol und etwas Aether versetzt, so fallen Krystalle aus, welche man direct in Wasser auflösen und durch Wiederfällen mit Alkohol reinigen kann. Ist diese Operation nochmals wiederholt worden, so hat man schöne weisse, luftbeständige Blättchen erhalten, welche bei 158° schmelzen. Diese Krystalle sind in Wasser leicht löslich, die Lösung kann nicht zum Sieden erhitzt werden, ohne dass unter Ammoniakabspaltung Zersetzung eintritt; in Alkohol und Aether lösen die Krystalle sich kaum auf. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung zeigte, dass sie die Citrodiaminsäure



darstelle, welcher folgende Werthe entsprechen:

| | Theorie | | Versuch | | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|-------|
| | | | I. | II. | III. |
| C ₆ | 72 | 37.89 | 37.83 | — | — |
| H ₁₀ | 10 | 5.26 | 5.27 | — | — |
| N ₂ | 28 | 14.74 | — | 14.37 | 14.86 |
| O ₅ | 80 | 42.11 | — | — | — |
| | 190 | 100.00 | | | |

¹⁾ Loc. cit. supra.

Die Zusammensetzung der Säure wurde durch die Analyse ihres Silbersalzes bestätigt. Versetzt man die Lösung des citrodiaminsäuren Ammoniaks mit Silbernitrat, so setzt sich erst nach längerer Zeit ein krystallisches Pulver ab, welches aber, einmal gebildet, schwer löslich in Wasser ist. Bei 100° getrocknet liefert dieses Silbersalz 36.46 pCt. Silber. Die Formel



verlangt 36.37 pCt. Silber.

Die übrigen Salze der Citrodiaminsäure, selbst das Bleisalz, sind löslich.

Citromonaminsäure. Sie kann in Gestalt ihres Silbersalzes isolirt werden. Zu dem Ende wird die syrupdicke Mutterlauge des Citramids, wenn sie beim Abdampfen sauer geworden ist, mit Ammoniak und dann mit Silbernitrat versetzt. Bei dem Zusatz von Ammoniak muss das richtige Maass eingehalten werden. Hat man zu wenig zugefügt, so bilden sich pflasterartige, nicht leicht zu bearbeitende Niederschläge; zu viel Ammoniak verhindert jedwede Fällung. Ist die geeignete Menge getroffen worden, so entsteht ein gelblichweisser pulveriger Niederschlag, der schnell abfiltrirt werden muss, damit nicht das sich langsamer ausscheidende Silbersalz der Diaminsäure mitfalle. Die Analyse des bei 100° getrockneten Pulvers zeigte, dass man es mit dem Silbersalze der Citromonaminsäure

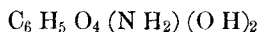


zu thun hatte, welchem folgende Werthe entsprechen:

| Theorie | | | Versuch | | | |
|-----------------|-----|---------|---------|------|-------|-------|
| | | | I. | II. | III. | IV. |
| C ₆ | 72 | 17.78 | 17.46 | — | — | — |
| H ₇ | 7 | 1.73 | 2.00 | — | — | — |
| N | 14 | 3.46 | — | 3.75 | — | — |
| O ₆ | 96 | 23.70 | — | — | — | — |
| Ag ₂ | 216 | 53.33 | — | — | 53.20 | 53.01 |
| | 405 | 100.00. | | | | |

Die Isolirung der Citromonaminsäure bietet, ihrer grossen Zersetzlichkeit wegen, einige Schwierigkeit. Sie gelingt indessen, wenn man das Silbersalz, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und die vom Schwefelsilber getrennte Flüssigkeit *in vacuo* verdampft. Auf dem Wasserbade würde man nichts anderes als Citronensäure und Ammoniak erhalten. Löst man den *in vacuo* gewonnenen festen Rückstand in wenig Alkohol und versetzt die Lösung vorsichtig mit Ligroin, so erhält man Krystalle der Citromonaminsäure, welche, wie die Citronensäure, an der Luft feucht werden, während die Diaminsäure, wie bereits bemerkt, luftbeständig ist. Die Säure ist ausserordentlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether

und in Lignoïn. Der Schmelzpunkt liegt bei 138°. Zum Beweise, dass wirklich die dem Silbersalze entsprechende Säure vorliege, wurde der Stickstoffgehalt der *in vacuo* getrockneten Säure ermittelt. Es wurden 7.80 pCt. Stickstoff gefunden. Die Formel



verlangt 7.33.

Wir haben die Citraminsäuren, da es uns zunächst auf das Citramid ankam, stets als Nebenproducte erhalten. Wollte man die Aminsäuren in grösserer Menge gewinnen, so brauchte man nur schwächeres Ammoniak in Anwendung zu bringen. Alsbald sinkt die Ausbeute an Citramid; die Mutterlaugen enthalten alsdann reichliche Mengen der Säuren.

Wenn sich die Citraminsäuren schon bei dem Erhitzen ihrer wässerigen Lösungen leicht in Ammoniak und Citronensäure spalten, so erfolgt diese Umsetzung durch Alkalien und Säuren noch viel schneller. Bei Einwirkung der letzteren entstehen aber ebenfalls unerwartete Umbildungsproducte, und zwar dieselben, welche auch bei dem Citramid beobachtet wurden.

Citrazinsäure. Versetzt man die wässrige Lösung des Citramids oder einer der Citraminsäuren mit Salzsäure und verdampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, so bleibt beim Auflösen des zurückgebildeten citronensauren Ammoniaks in Wasser ein gelbliches, schwach krystallinisches Pulver zurück, welches, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, von Alkalien leicht aufgenommen, mithin als Säure charakterisirt wird. Diese Lösungen, zumal die in Ammoniak, zeigen eine eigenthümlich blaue Fluorescenz. Auf die angegebene Weise erhält man jedoch nur eine äusserst geringe Menge, — nur etwa 5 pCt. des angewandten Amids, — von der neuen Substanz. Viel besser ist die Ausbeute, wenn man das Citramid in starker Schwefelsäure löst und diese Lösung in Wasser giesst. Es kommt hierbei indessen wesentlich auf die Concentration der Säure an. Bei Anwendung von unverdünnter Schwefelsäure entsteht keine Spur der Verbindung; eine Säure, welche 70 bis 75 pCt. Schwefelsäurehydrat enthält, wurde schliesslich am zweckdienlichsten befunden. Man übergiesst das Citramid mit dem 4—5fachen Gewichte von dieser Säure und erhitzt die Mischung auf etwa 130°; es bildet sich schnell eine klare Lösung, welche nur wenig gefärbt ist. Bei etwas starkem Erwärmen tritt namentlich gegen Ende der Operation eine schwache Gasentwicklung auf. Lässt man die Schwefelsäurelösung nach dem Erkalten in das 2—3fache Volum kalten Wassers fliessen, so scheidet sich die neue Säure alsbald in Gestalt eines gelblichen Pulvers aus, welches nur mit Wasser gewaschen zu werden braucht, um ein nahezu reines chemisches Individuum darzustellen.

Man erkannte bald, dass es keineswegs nur das Citramid ist, welches dieses Verhalten zeigt. Die beiden oben erwähnten Citraminsäuren erleiden unter dem Einflusse der Schwefelsäure genau dieselbe Umbildung. Die Mutterlauge des Citramids lässt sich daher gleichfalls mit Vortheil auf die neue Säure verarbeiten. Ja man braucht, will man sich schnell grössere Mengen derselben verschaffen, das Amid gar nicht besonders zu isoliren. Es genügt für diesen Zweck, den Methyläther der Citronensäure einfach mit der gewöhnlichen Ammoniakflüssigkeit des Handels zu übergiessen, die Flüssigkeit nach Lösung des Aethers zur Consistenz eines Syrups einzudampfen und den Syrup alsdann in angegebener Weise mit Schwefelsäure zu behandeln, um nach dem Eingiessen der Lösung in Wasser reichliche Mengen der neuen Säure zu gewinnen. Auf diese Weise können leicht bis zu 25 pCt. des angewendeten Aethers an Säure erhalten werden.

Angesichts dieser Ergebnisse lag es nahe, zu versuchen, ob sich die neue Verbindung nicht auch direct aus dem citronensauren Ammoniak darstellen lasse. Trocknes citronensaures Ammoniak in Schwefelsäure von der angegebenen Concentration gelöst, gab auf Zusatz von Wasser keine Fällung. Aber auch nachdem das Salz mehrere Stunden lang in geschlossener Röhre auf 200° erhitzt worden war, liessen sich durch ähnliche Behandlung nur braune, völlig amorphe Niederschläge erhalten, welche mit der aus den Amidon erhaltenen Substanz nichts gemein hatten. Es wurden indessen, namentlich bei Luftzutritt, die eigenthümlichen Blaufärbungen beobachtet, welche von Sabanin und Laskowsky ¹⁾ als charakteristisch für die Citronensäure bereits angegeben worden sind.

Die Reinigung der neuen Substanz bot keine Schwierigkeiten. Sie wurde nach dem Auswaschen mit Wasser zur Entfernung zufälliger Verunreinigungen in Ammoniak gelöst und nach dem Filtriren mit Salzsäure gefällt. Die Säure wurde auf diese Weise um einen Stich heller, liess sich aber nicht mehr als krystallinisch erkennen.

Die Säure enthält kein Krystallwasser, denn das vacuumtrockene Pulver verliert bei 100° nicht mehr an Gewicht. Die Elementaranalyse des Körpers führte zu der einfachen Formel

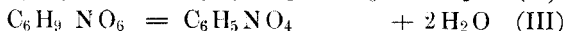
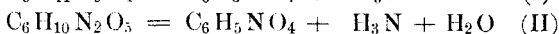


| Theorie | | | Versuch | | |
|----------------|-----------|---------------|---------|-------|------|
| | | | I. | II. | III. |
| C ₆ | 72 | 46.45 | 46.28 | 46.18 | — |
| H ₅ | 5 | 3.23 | 3.56 | 3.46 | — |
| N | 14 | 9.03 | — | — | 9.36 |
| O ₄ | 64 | 41.29 | — | — | — |
| | <hr/> 155 | <hr/> 100.00. | | | |

¹⁾ Sabanin und Laskowsky, Fres. Zeitschr. XVII, 74.

Für die neue Säure schlagen wir zur Erleichterung der Beschreibung den Namen *Citrazinsäure* vor, welcher keinerlei Ansicht über ihre Constitution ausdrückt.

Die Bildung der Citrazinsäure aus den Amiden der Citronensäure erfolgt, indem sich aus dem Citramid (I) Ammoniak, aus der Citrodiaminsäure (II) Ammoniak und Wasser, und endlich aus der Monaminsäure (III) Wasser abgespaltet:



Die Citrazinsäure ist in Wasser, selbst in siedendem, nur äusserst wenig löslich, aber doch noch eben hinreichend, um ihre saure Reaction deutlich erkennen zu lassen. Von den übrigen neutralen Lösungsmitteln wird sie ebenfalls nicht aufgenommen. In siedender, concentrirter Salzsäure löst sie sich, obwohl auch nur spärlich; beim Erkalten der Lösung fällt sie deutlich krystallinisch aus. Der Niederschlag besteht aus mikroskopischen Platten. Concentrirte Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen: auf Wasserzusatz fällt sie unverändert aus, wie bereits bei Beschreibung der Darstellung bemerkt wurde. Mit grosser Leichtigkeit löst sich die Citrazinsäure in allen alkalischen Flüssigkeiten, zumal auch in den Carbonaten der Alkalien, deren Kohlensäure in diesem Falle unter Aufbrausen entweicht. Die Lösungen der Citrazinate färben sich an der Luft schnell bläulich mit einem Stich in's Grünliche. Besonders auffallend ist diese Erscheinung bei der ammoniakalischen Lösung, welche nach einiger Zeit die tiefblaue Farbe des Kupferoxydammoniaks annimmt. Auf Zusatz von Säuren oder Alkalien verschwindet die Färbung augenblicklich. Eine sehr charakteristische Reaction zeigt die Citrazinsäure mit den Nitrilen. Wirft man ein Stäubchen der Säure in eine heisse, möglichst neutrale Lösung von Kalium- oder Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich tiefblau; hatte man eine kalte Lösung angewendet, so zeigt sich die Färbung erst nach einigen Minuten. Die Färbung erhält sich geraume Zeit.

Die Citrazinsäure ist eine sehr stabile Verbindung; sie verträgt eine Temperatur von 275° ohne Zersetzung, bei Temperaturen über 300° verkohlt sie ohne zu schmelzen. Sie lässt sich mit den stärksten Alkalien Stunden lang im Sieden erhalten, ohne dass sich eine Spur von Ammoniak entwickelte. Ammoniak tritt selbst beim Schmelzen mit Alkalien nicht auf. Die Säure zerlegt sich in diesem Falle bei sehr starkem Erhitzen unter Bildung von Cyankalium; auch Oxalsäure wurde wahrgenommen.

Salze der Citrazinsäure. Dieselben bieten nur wenig Charakteristisches. Die Salze der Alkalien sind sehr löslich, das Ammoniaksalz zerlegt sich beim Eindampfen unter Rückbildung der Säure. Das

Baryum- und das Calciumsalz sind schwer lösliche weisse Niederschläge welche, wenn die Fällung in warmen verdünnten Lösungen stattfindet, in feinen, nadelförmigen Krystallen erhalten werden. An der Luft nehmen alle diese Salze, besonders im feuchten Zustande, schnell eine blaue oder blaugrüne Färbung an. Das Bleisalz ist ein gelblicher, das Kupfersalz ein brauner, das Silbersalz ein zeisiggelber Niederschlag, welch' letzterer nach kurzer Zeit sich unter Schwärzung zersetzt. Die bei der Analyse erhaltenen Ergebnisse sind, in Folge der leichten Veränderlichkeit der Salze beim Trocknen, nur wenig befriedigend. Das Baryum- und das Calciumsalz, welche ihrer krystallinischen Beschaffenheit wegen für die Analyse noch am geeignetsten erschienen, gaben Werthe, welche auf die Formel



hindeuten. Es wurde aber stets ein Verlust an Baryum und Calcium beobachtet, welcher der Gegenwart von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser entsprechen würde. Die Analyse des bei 150° getrockneten Baryumsalzes lieferte 45.80 und 46.08 pCt. Baryum. Das wasserfreie Baryumcitrazinat verlangt 47.24 pCt. Bei Gegenwart von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser berechnet sich der Baryumgehalt zu 45.82. In dem Calciumsalz, welches seiner grösseren Zersetzlichkeit wegen nur bei 100° getrocknet werden konnte, wurden 19.83, 19.70 und 20.09 pCt. Calcium gefunden. Das wasserfreie Calciumsalz der Citrazinsäure enthält 20.78 pCt. Calcium. Unter Annahme von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser berechnen sich 19.79 pCt. Obwohl diese Zahlen Vieles zu wünschen übrig lassen, so gestatten sie doch den Schluss, dass 2 Atome Wasserstoff in dem Molecul der Citrazinsäure durch Metall ersetzbar sind.

Alkylderivate der Citrazinsäure. Befriedigendere Ergebnisse wurden bei der Untersuchung der Aether erhalten. Die Säure in Methyl- oder Aethylalkohol vertheilt, löst sich bei Einleiten von Salzsäuregas auf. Beim Erkalten der warm gewordenen Lösungen krystallisiren die Aether zum Theil aus, der Rest wird durch Wasser gefällt.

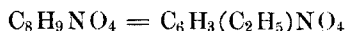
Das *Methylderivat* der Säure bildet glänzende Blättchen, welche sich, über 220° erhitzt, unter Bräunung zersetzen. Ein Theil sublimirt unverändert. Die Verbindung ist nur wenig in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Analyse der aus viel Alkohol umkrystallisirten Substanz führte zu der Formel:



| | Theorie | | Versuch |
|----------------|---------|-------|---------|
| C ₇ | 84 | 49.70 | 49.76 |
| H ₇ | 7 | 4.14 | 4.37 |
| N | 14 | 8.29 | — |
| O ₄ | 64 | 37.87 | — |

169 100.00

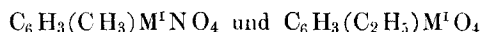
Aethylderivat der Citrazinsäure. Dasselbe wurde genau so dargestellt wie die Methylverbindung, welcher es auch, was Eigenschaften und Zusammensetzung anlangt, vollkommen entspricht. Die Formel



verlangt folgende Werthe:

| | Theorie | | Versuch | |
|----------------|---------|--------|---------|------|
| C ₈ | 96 | 52.46 | 52.34 | — |
| H ₉ | 9 | 4.91 | 4.98 | — |
| N | 14 | 7.65 | — | 7.72 |
| O ₄ | 64 | 34.98 | — | — |
| | 183 | 100.00 | | |

Die beiden Alkylverbindungen besitzen, wie man nicht anders erwarten konnte, noch saure Eigenschaften. Sie lösen sich in Ammoniak mit gelber Farbe und werden durch Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metalllösungen ähnliche Niederschläge wie die Citrazinsäure selbst. Bei der Analyse dieser Salze wurden ebenfalls keine ganz einfachen Werthe erhalten. Sie scheinen indessen nach den Formeln



zusammengesetzt zu sein. Indessen wurden auch hier wieder Zahlen gefunden, welche auf die Gegenwart von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in den Salzen hindeuten.

Um die Zusammensetzung der Salze der Citrazinsäure sowohl als ihrer Aethersäuren endgültig festzustellen, sind weitere Versuche erforderlich.

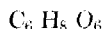
Acetylderivat der Citrazinsäure. Ein solches entsteht schon, wenn man die Säure in kochendem Essigsäureanhydrid auflöst. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung krystallinisch aus. Da sie sich sowohl mit Wasser als mit Alkohol leicht unter Rückbildung der Säure zersetzt, so konnte sie nur durch Pressen gereinigt werden. Die zuerst *in vacuo*, dann längere Zeit bei 100° getrocknete Verbindung zeigte die Zusammensetzung einer Diacetylverbindung:



| | Theorie | | Versuch |
|-----------------|---------|--------|---------|
| C ₁₀ | 120 | 50.21 | 50.23 |
| H ₉ | 9 | 3.76 | 4.01 |
| N | 14 | 5.86 | — |
| O ₆ | 96 | 40.17 | — |
| | 239 | 100.00 | |

Umwandlung der Citrazinsäure in Tricarballysäure. Die Zusammensetzung der Citrazinsäure wird in erwünschter Weise durch die Umwandlung bestätigt, welche sie unter dem Einflusse von Reductions-

mitteln erleidet. Wird diese Säure längere Zeit mit Zinn und Salzsäure gekocht, so löst sie sich langsam auf. Die entzünnte Lösung lieferte, stark eingedampft, krystallinische Krusten, welche vor der Analyse noch einmal aus Wasser umkrystallisirt wurden. Diese Krystalle stellen eine Säure dar, welche durch die Analyse sowohl als durch das Studium ihrer Eigenschaften mit der von Dessaignes¹⁾ und Simpson²⁾ fast gleichzeitig aus der Aconitsäure beziehungsweise aus dem Allylcyanid dargestellten Tricarballysäure identificirt wurde. Die Formel



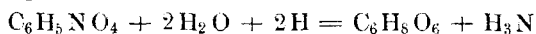
verlangt folgende Werthe:

| | Theorie | | Versuch |
|----------------|---------|---------|---------|
| C ₆ | 72 | 40.91 | 40.76 |
| H ₈ | 8 | 4.55 | 4.77 |
| O ₆ | 96 | 54.54 | — |
| | 176 | 100.00. | |

Das Bleisalz der Säure, ein weisser amorpher Niederschlag, lieferte 63.85 pCt. Blei; das tricarballysäure Blei enthält 64.22 pCt.

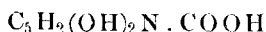
Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 158° gefunden, wie er von Simpson und von Wichelhaus³⁾ (157°) beobachtet worden ist. Es soll indessen nicht unerwähnt bleiben, dass der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Säure neuerdings von Lippmann⁴⁾ zu 166° angegeben wird.

Der Uebergang der Citrazinsäure in die Tricarballysäure ist in der Gleichung:



gegeben.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche haben die Natur der Citrazinsäure nicht völlig klar gestellt. Namentlich zeigen sich bei der Analyse der Salze Unregelmässigkeiten, welche noch nicht vollständig ergründet worden sind. Die Untersuchung der Säure soll deshalb auch noch weiter geführt werden. Immerhin machen es die bereits vorliegenden Ergebnisse, zumal wenn man gleichzeitig den leichten Uebergang der Citrazinsäure in unzweifelhafte Pyridinverbindungen in's Auge fasst, welcher im Folgenden dargelegt werden soll, sehr wahrscheinlich, dass man es mit einer Dioxycarbonsäure des Pyridins



zu thun habe.

¹⁾ Dessaignes, Lieb. Ann., Suppl. II, 188.

²⁾ Simpson, Lieb. Ann. CXXVIII, 351.

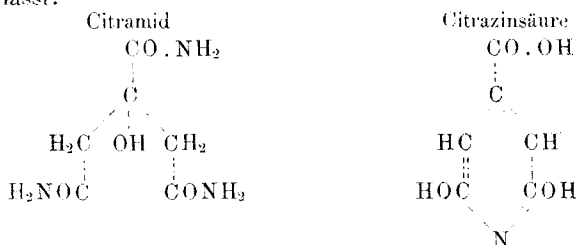
³⁾ Wichelhaus, Lieb. Ann. CXXXII, 61.

⁴⁾ Lippmann, diese Berichte XII, 1649.

Mit dieser Auffassung stimmt die Zusammensetzung der Methyl- und Aethylverbindung, für welche man annehmen darf, dass die Alkylierung in der Carboxylgruppe stattgefunden hat. Weniger gut bequemen sich obiger Auffassung die Ergebnisse, welche bei der Analyse der Salze erhalten wurden. Auffallend bleibt es in jedem Falle, dass man bis jetzt keine Salze

$C_5H_2(OH)_2N \cdot COOM'$ und $C_5H_2(OM)_2COOM'$ gewonnen hat.

Bestätigt sich durch weitere Studien die Ansicht, dass in der Citrazinsäure eine Dioxypyridincarbonsäure vorliege, so wird man anzunehmen haben, dass die Ringbildung sich bei der Abspaltung des Ammoniaks aus dem Citramid unter dem Einflusse der Schwefelsäure vollzogen habe, wie sich dies durch folgendes Schema veranschaulichen lässt:



Diese für die Citrazinsäure gegebene graphische Formel enthält noch viel Hypothetisches. Die Hydroxylgruppen, welche hier zu der Carboxylgruppe in der Metastellung angenommen sind, könnten ebenso gut in der Orthostellung oder sogar die eine in der Meta-, die andere in der Orthostellung sich befinden. Wohl aber darf man durch die Genesis der Säure als festgestellt betrachten, dass der Stickstoff des Pyridinringes zu der Carboxylgruppe die Parastellung einnehme. Es knüpfen sich an diese Feststellung einige Consequenzen, welche für die Auffassung der Pyridinverbindungen im Allgemeinen von Interesse sind, und auf die wir weiter unten zurückkommen werden.

Man kennt bereits eine Säure von der Zusammensetzung der Citrazinsäure. Es ist dies die von How¹⁾ entdeckte Komenaminsäure, welche in letzter Zeit von Ost²⁾ mit schönen Erfolgen studirt worden ist. Einige Eigenschaften der Citrazinsäure erinnern in der That an die der Komenaminsäure, so z. B. die grosse Stabilität, welche, wie Ost, früheren Angaben entgegen, nachgewiesen hat, auch von der Komenaminsäure getheilt wird. Auch die Salze der beiden Säuren zeigen eine unverkennbare Aehnlichkeit. Man braucht aber die Eigenschaften beider

¹⁾ How, Ann. Chem. Pharm. LXXX, 65.

²⁾ Ost, Jouru. f. pr. Chem., N. F., XXVII, 257.

Verbindungen nur etwas genauer mit einander zu vergleichen, um alsbald zu erkennen, dass hier nur Isomerie, nicht Identität vorliege. Die Komenaminsäure, obgleich ebenfalls schwer löslich in kaltem Wasser, lässt sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren, aus dem sie mit 2 Mol. Krystallwasser anschiesst, während sich die Citrazinsäure unter keinerlei Umständen mit Wasser vereinigt. Ferner lösen sich die Komenaminsäure sowie ihre Aether leicht in Salzsäure, eine Fähigkeit, welche, wie bereits bemerkt, der Citrazinsäure und ihren Aethern abgeht. Noch verdient bemerkt zu werden, dass die Komenaminsäure mit Eisenchlorid eine blutrothe Reaction giebt, während die Citrazinsäure nur eine ganz unbedeutende Färbung zeigt. Endlich unterscheidet sich die Citrazinsäure auch durch das bereits oben erwähnte Verhalten zu den Nitriten von der Komenaminsäure. Wir verdanken der Güte des Herrn Professor Ost eine Probe reiner Komenaminsäure; sie zeigt mit den Nitriten keinerlei Blaufärbung.

Die Isomerie der Citrazinsäure mit der Komenaminsäure ist gleichwohl maassgebend für die Richtung gewesen, welche bei der Untersuchung der neuen Säure zunächst eingeschlagen worden ist.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid verwandelt sich die Komenaminsäure in eine chlorirte Pyridincarbonsäure, und es schien von Interesse, einen vergleichenden Versuch mit der Citrazinsäure anzustellen. Es hat sich in der That ergeben, dass auch letztere ein ganz ähnliches Verhalten zeigt, dass sie gleichfalls in eine chlorirte Pyridincarbonsäure übergeht, welche aber mit der Komenaminsäure entstammenden nicht identisch, sondern nur isomer ist.

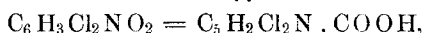
Dichlorpyridincarbonsäure. Digerirt man die Citrazinsäure (1 Gew.-Th.) am Rückflusskühler längere Zeit mit Phosphorpentachlorid (5 Gew.-The.), welchem man, um die Masse zu verflüssigen, etwas Phosphoroxychlorid zugesetzt hat, so löst sich die Säure unter Salzsäureentwicklung zu einer homogenen Flüssigkeit auf. Wird diese Flüssigkeit in Wasser gegossen, so scheidet sich ein schweres Oel von stechendem Geruch aus, welches sich bei längerer Berührung mit Wasser in Citrazinsäure zurückverwandelt, also wohl das Chlorid der Säure enthalten dürfte.

Eine tiefere Umbildung erleidet die Säure, wenn man die Mischung derselben mit Pentachlorid und Oxychlorid im geschlossenen Rohr drei bis vier Stunden lang auf 250° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Salzsäure in Strömen. Wird der flüssige Röhreninhalt gelinde erwärmt, bis sich das Phosphoroxychlorid verflüchtigt hat, so bleibt ein stechend riechendes Oel zurück, welches bei der Behandlung mit viel siedendem Wasser zum grössten Theil aufgelöst wird. Leitet man durch die siedende Flüssigkeit überdies Wasserdampf, so verflüchtigen sich kleine Mengen eines Oels von scharfem Geruch, aus dem sich

gelegentlich Krystallnadeln absetzen. Aus dem filtrirten Kolbeninhalt schießt beim Erkalten eine reichliche Krystallisation gelblicher Blättchen an, welche, ein paar Mal aus Wasser oder besser verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblos werden.

Die Krystalle zeigen den constanten Schmelzpunkt 210^0 ; bei höherer Temperatur sublimirt ein Theil, indem die grössere Menge verkohlt. Die Krystalle lösen sich schwer in kaltem, leichter, aber doch nur wenig, in siedendem Wasser, mässig in kaltem, reichlich in siedendem Alkohol, ausserordentlich leicht in Aether; unlöslich in Salzsäure, lösen sie sich bei gelindem Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure und werden daraus durch Wasser unverändert gefällt. Endlich lösen sie sich leicht in allen alkalischen Flüssigkeiten, aus denen sie durch Salzsäure niedergeschlagen und somit als Säure erkannt werden. Die Krystalle können bei 100^0 ohne Verlust getrocknet werden. Auch mit Wasserdampf lässt sich der Körper nicht verflüchtigen. Die oben erwähnten Krystalle, welche sich aus dem Destillate abgesetzt hatten, sind allerdings durch eine Schmelzpunktbestimmung mit der Säure identificirt worden. Aber diese Krystalle sind offenbar in Form des Säurechlorids übergegangen, aus welchem sich bei der Berührung mit Wasser die Säure zurückgebildet hat. Das neben den Krystallen in dem Destillate auftretende Oel ist, wie eine Chlorbestimmung (63.36 pCt.) ergeben hat, sehr reich an Chlor; es ist nicht näher untersucht worden.

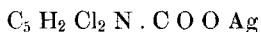
Bei der Analyse, für welche die neue Säure bei 100^0 getrocknet wurde, gab sie sich als eine Dichlorpyridincarbonsäure,



zu erkennen:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| C ₆ | 72 | 37.50 | 37.52 | — |
| H ₃ | 3 | 1.56 | 1.83 | — |
| Cl ₂ | 71 | 36.98 | — | 36.70 |
| N | 14 | 7.29 | — | — |
| O ₂ | 32 | 16.67 | — | — |
| | 192 | 100.00 | | |

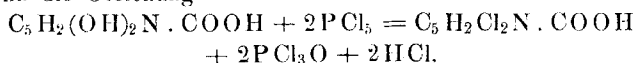
Mit Silbernitrat liefert das Ammoniaksalz dieser Säure einen weissen Niederschlag, welcher aus viel siedendem Wasser in prachtvollen, farblosen Nadeln erhalten wird. In dem *in vacuo* getrockneten Silbersalze wurden 35.86 pCt. Silber gefunden. Das Silbersalz



verlangt 36.12 pCt.

Die Bildung der chlorirten Säure aus der Citrazinsäure ist leicht verständlich, wenn man letztere, im Sinne der bereits oben gegebenen

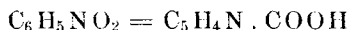
Andeutungen, als eine Dioxypyridincarbonsäure auffassen darf. Man hat dann die Gleichung



Die aus der Citrazinsäure entstehende gechlorte Säure ist isomer mit der von Ost aus der Komenaminsäure in ähnlicher Weise gewonnenen. Dass beide Säuren nicht identisch sind, erhellt alsbald aus der Vergleichung ihrer Eigenschaften. Unsere Säure krystallisirt stets wasserfrei, während die Ost'sche mit 1 Mol. Wasser anschiesst. Der Schmelzpunkt der letzteren liegt bei 180° , während die Säure aus der Citrazinsäure erst bei 210° schmilzt. Erstere verflüchtigt sich überdies mit Wasserdämpfen, eine Eigenschaft, welche dem Citrazinsäure-Abkömmling abgeht. Am unzweideutigsten aber stellt sich die Verschiedenheit beider Säuren heraus, wenn sie der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure unterworfen werden.

Umwandlung der Dichlorpyridincarbonsäure in Pyridincarbonsäure. Erhitzt man die chlorirte Säure (1 Gew.-Th.) mit stärkster Jodwasserstoffsäure (5 Gew.-The.) im geschlossenen Rohr drei bis vier Stunden lang auf eine Temperatur von 170° — 180° , so ist das Hauptproduct eine chlorfreie Säure. Die Digestionsröhren enthalten kein gespanntes Gas, in der Flüssigkeit hat eine reichliche Ausscheidung von Jodkrystallen stattgefunden. Man versetzt den Röhreninhalt mit Wasser und erhitzt längere Zeit zum Sieden, um das Jod und die noch vorhandene Jodwasserstoffsäure möglichst zu entfernen. Wird die filtrirte Flüssigkeit nunmehr vorsichtig mit Ammoniak versetzt, so scheiden sich braun gefärbte Krystalle aus, welche sich in überschüssig zugefügtem Ammoniak wieder auflösen würden. Man reinigt die Krystalle am bequemsten durch Sublimation. Beim langsamen Erhitzen der abgepressten Krystalle entweicht zuerst noch etwas Jod, alsdann sublimirt die Säure in weissen lockeren Flittern, welche sich in Form eines Krystallkranzes in dem oberen Theile der Schale anlegen. Die Krystallflitter werden zur vollständigen Reinigung nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz zeigt, dass ein einfacher Ersatz des Chlors durch Wasserstoff stattgefunden hat. Der Formel

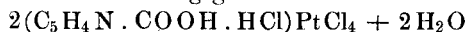


entsprechen folgende Werthe:

| | Theorie | | Versuch |
|----------------|---------|--------|---------|
| C ₆ | 72 | 58.54 | 58.48 |
| H ₅ | 5 | 4.07 | 4.24 |
| N | 14 | 11.38 | — |
| O ₂ | 32 | 26.01 | — |
| | 123 | 100.00 | |

Die Säure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; in Alkohol, selbst siedendem, sowie in Aether ist sie nur wenig löslich. Das Ammoniaksalz und die Salze der Alkalien sind löslich; sie bildet ein unlösliches Silbersalz, welches, zunächst ein flockiger Niederschlag, beim Erwärmen krystallinisch wird. Das Kupfersalz ist ein blaugrüner, erkennbar krystallinischer Niederschlag.

Die Säure löst sich als Pyridincarbonsäure auch in Salzsäure; diese Lösung giebt mit concentrirtem Platinchlorid ein in dicken Prismen krystallisirendes orangefelbes Platinsalz. Die Formel



erheischt 28.38 pCt. Platin; gefunden wurden 28.01 pCt. Die beiden Wassermolecule entweichen beim Erwärmen auf 130°. Der berechnete Wasserverlust ist 5.19, der gefundene 5.23 pCt.

Dass die Säure sublimirbar sei, wurde bereits angegeben; sie hinterlässt keinen Rückstand. In der Luft erwärmt, verflüchtigt sie sich ohne zu schmelzen, wird sie aber im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, so schmilzt sie bei 306°. Dieser Schmelzpunkt charakterisirt den Körper unzweifelhaft als die von Skraup¹⁾, Weidel²⁾ und Anderen studirte, bisher mit dem Namen γ -Pyridincarbonsäure oder auch wohl Isonicotinsäure bezeichnete Verbindung. Skraup giebt den Schmelzpunkt der γ -Pyridincarbonsäure zu 305°, Weidel den der Isonicotinsäure zu 309.5° an. Die von Weidel³⁾ aufgefundene aus α -Picolin entstehende Picolinsäure (α -Pyridincarbonsäure) schmilzt bei 134—136°, die zunächst aus Nicotin dargestellte, von Huber⁴⁾, Weidel⁵⁾ und Laiblin⁶⁾ untersuchte Nicotinsäure (β -Pyridincarbonsäure) schmilzt bei 225°. Die von Ost aus Komenaminsäure erhaltene Carbonsäure ist durch die Bestimmung ihres Schmelzpunktes unzweifelhaft mit der Picolinsäure identificirt worden, von der aus der Citrazinsäure entstehenden mithin absolut verschieden.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass unsere Pyridincarbonsäure auch in allen übrigen Eigenschaften, — soweit dieselben bekannt sind, — mit der Isonicotinsäure übereinstimmt. Wie bereits oben angedeutet worden ist, lässt die Bildung der Citrazinsäure aus der Citronensäure schliessen, dass in ersterer Stickstoff und Carboxylgruppe die Parastellung zu einander einnehmen. Dieselbe Stellung muss begreiflicher Weise auch für die der Citrazinsäure entstammenden Abkömmlinge

¹⁾ Skraup, diese Berichte XII, 2332.

²⁾ Weidel, Monatshefte I, 41.

³⁾ Weidel, diese Berichte XII, 1992.

⁴⁾ Huber, Lieb. Ann. CXL, 277.

⁵⁾ Laiblin, Lieb. Ann. CXCVI, 134.

⁶⁾ Weidel, Lieb. Ann. CLXV, 130.

gelten, und es ist somit ein weiterer Beweis erbracht, dass die Isonicotinsäure als die Parapyridincarbonsäure aufgefasst werden muss.

Reduction der Paradichlorpyridincarbonsäure zu Parapicolin. Bei einigen Reductionen der chlorirten Säure wurde unter Beibehaltung aller übrigen Versuchsbedingungen der Mischung etwas gewöhnlicher Phosphor zugesetzt. In diesen Fällen waren die beobachteten Erscheinungen andere. Die Digestionsröhren, aus denen beim Oeffnen ein gespanntes Gas entwich, enthielten eine farblose oder schwach gelb gefärbte, stark saure Flüssigkeit, welche auf Zusatz eines Alkalis den Geruch einer Pyridinbase zu erkennen gab. Zur Abscheidung derselben wurde durch die mit Alkali übersättigte Flüssigkeit ein Strom Wasserdampf geleitet und das stark alkalisch reagirende Destillat mit Salzsäure zur Syrupconsistenz eingedampft. Zusatz von Alkali zu diesem Syrup setzte eine farblose Base in Freiheit, welche, mit dem Scheidetrichter abgehoben und über Kalihydrat entwässert, den constanten Siedepunkt $142-144^{\circ}$ zeigte. Die Reduction hatte sich offenbar auf die Carboxylgruppe erstreckt, und statt der Parapyridincarbonsäure war methylyirtes Pyridin, d. h. Picolin und zwar Parapicolin, entstanden. Die Analyse des schönen, ziemlich schwer löslichen, in vierseitigen Blättchen krystallisirenden Platinsalzes liess in dieser Beziehung keinen Zweifel. Das *in vacuo* getrocknete Salz verlor auf 140° erhitzt, nichts an Gewicht.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| C ₁₂ | 144 | 24.08 | 24.37 | — |
| H ₁₆ | 16 | 2.68 | 3.20 | — |
| N ₂ | 28 | 4.68 | — | — |
| Pt | 197 | 32.94 | — | 32.85 |
| Cl ₆ | 213 | 35.62 | — | — |
| | 598 | 100.00 | | |

Wird das Parapicolin vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt, so entsteht wieder die bei 306° schmelzende Parapyridincarbonsäure.

Bemerkenswerth ist die Verschiedenheit der Ergebnisse, welche bei der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf die Dichlorpyridincarbonsäure bei Abwesenheit und bei Gegenwart von Phosphor erhalten wurden. Während sich im ersten Falle einfach Wasserstoff dem Chlor substituirt, wird im letzteren die Carboxylgruppe zur Methylgruppe reducirt. Derartige Reductionen sind von Berthelot¹⁾ be-

¹⁾ Berthelot, Bull. soc. chim. de Paris 1868, I, 96.

reits mehrfach beobachtet worden, z. B. auch bei der Benzoëssäure, welche dabei in Toluol übergang. Die Temperaturen, bei welchen Berthelot arbeitete, waren aber um 100^0 höher als diejenige, bei welcher sich die Umwandlung der in erster Linie gebildeten Parapyridincarbonensäure in Methylpyridin vollzieht.

Die eigenthümliche Umbildung, welche die Amide der Citronensäure unter dem Einflusse der Schwefelsäure erleiden, hat uns veranlasst, das Verhalten der Amide anderer mehrbasischer Säuren der aliphatischen Reihe in ähnlicher Richtung zu studiren. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden wir der Gesellschaft in einer späteren Mittheilung vorlegen.

Berichtigungen:

Jahrgang XVII, No. 14, S. 2237, Z. 3 v. u. lies: »52.50⁰« statt »52.46«.

» » » 14, » 2246, » 25 v. o. lies: »habe ich in die Flasche«
statt »gebe ich in die
Flasche«.

» » » 14, » 2248, » 21 und 22 v. o. lies:

| Differenz | | Differenz | |
|-----------|----|-----------|--------|
| Sb | Sn | Sb | Sn |
| 0.0001 | | | 0.0001 |
| 0.0000 | | | 0.0000 |

» » » 15, » 2355, » 23 v. o. lies: »0.2570« statt »0.2670«.

» » » 15, » 2517, » 18 v. o. lies: »scharf bei 286^0 « statt
»scharf bei 268^0 «.

Nächste Sitzung: Montag, 24. November 1884, Abends $7\frac{1}{2}$ Uhr, im
Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.