

Über Hydrazinderivate der Pyridincarbon- säuren

von

Hans Meyer und Josef Mally.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag.)

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Februar 1912.)

Über die Einwirkung von Diamid auf die Ester der Pyridin-carbonsäuren liegen bisher nur zwei Arbeiten vor: Curtius und Mohr¹ haben das Nikotinsäurehydrazid und einige seiner Derivate, und Mohr² und Amos³ die entsprechenden Verbindungen aus Lutidindicarbonsäure, und deren Abbau zu Diamino- und Dioxylutidin beschrieben.

Da jetzt durch die Patente von Raschig das Hydrazinhydrat zu einem leicht zugänglichen Reagens geworden ist, haben wir seine Verwendbarkeit für die nähere Charakterisierung der Pyridinmono- und Dicarbonsäuren geprüft.

Die untersuchten Verbindungen sind nun im allgemeinen leicht darstellbar und krystallisieren gut, was namentlich für die β -Reihe bemerkenswert ist, die sonst (mit Ausnahme des Nikotinsäuremethylesters) schlecht krystallisierende Vertreter liefert. Es muß aber hervorgehoben werden, daß die Hydrazinderivate der Pyridinreihe sich nur dann gut darstellen lassen, wenn man reines Ausgangsmaterial verwendet; so konnten wir nur aus Nikotin eine Säure erhalten, die die von Curtius und

¹ Berl. Ber., 31, 2493 (1898).

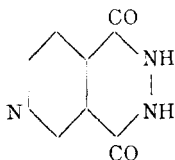
² Berl. Ber., 33, 1114 (1900).

³ Dissert., Heidelberg 1902.

Mohr beschriebenen Derivate mit den entsprechenden Schmelzpunkten ergab; Teerölnikotinsäure lieferte nur ein schlecht krystallisierendes und schlecht schmelzendes Hydrazid, obwohl der verwendete Ester den richtigen Siedepunkt besaß und vollkommen krystallisierbar war. Es gelingt dementsprechend auch nicht, wie wir dies ursprünglich erhofft hatten, aus Gemischen der Pyridincarbonsäuren die einzelnen Komponenten mittels der Hydrazide zu trennen.

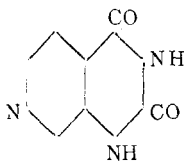
Wir haben die Hydrazide der drei Monocarbonsäuren, der Dipikolinsäure und der Chinolinsäure dargestellt. Die Cinchomeronsäure lieferte unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen, statt des erwarteten Dihydrazids, das Ammoniumsalz der Hydrazidsäure.

Aus letzterer haben wir durch Wasserabspaltung das zyklische Monohydrazid



erhalten.

Eine Substanz dieser Formel glaubte bekanntlich Blumenfeld¹ durch Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Cinchomeronsäurediamid erhalten zu haben. Weidel und Roithner² haben es später sehr wahrscheinlich gemacht, daß Blumenfeld's Substanz vielmehr den isomeren Harnstoff



bildet. Durch unsere Darstellung des Hydrazids, das durchaus andere Eigenschaften besitzt als die Blumenfeld'sche Substanz, ist diese Frage endgültig gelöst worden.

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 709 (1895).

² Monatshefte für Chemie, 17, 189 (1896).

Vermittels der Curtius'schen Reaktionsfolge haben wir aus der Dipikolinsäure das erste Diamin des Pyridins im Wege des Hydrazids, Azids und Urethans gewonnen.

Während die Ausführung aller Operationen bis zur Darstellung des Urethans mit großer Leichtigkeit und mit sehr guten Ausbeuten erfolgt, haben wir bei der Verseifung des letzteren ebensolche Schwierigkeiten gefunden, wie Mohr und Amos beim Lutidylurethan, so daß die Untersuchung des interessanten $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridins noch nicht mit wünschenswerter Vollständigkeit gelungen ist.

Erwähnenswert ist noch, daß, während die anderen Aldehydkondensationsprodukte der Pyridincarbonsäurehydrazide in reiner Form vollkommen farblos sind und sich auch unter allen Umständen farblos lösen, die Vanillidenderivate zwar an sich farblos oder höchstens gelbstichig sind, aber mit Säuren und Basen intensiv gelbe Salze liefern; offenbar unter dem Einfluß der Hydroxylgruppe.

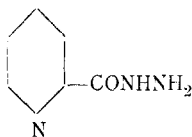
Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas sind uns die mit Hydraziden beschickten Rohre öfters explodiert; beim sorgfältigen Arbeiten läßt sich aber diese Störung stets vermeiden. Das Azid der Dipikolinsäure verbrannte anstandslos.

Wir haben auch die Strache'sche Methode zur Bestimmung des Hydrazidstickstoffes herangezogen und in allen Fällen vorzügliche Resultate erhalten.

Experimenteller Teil.

1. Derivate der Pikolinsäure.

Pikolinsäurehydrazid.



Den Pikolinsäureester stellt man noch besser als nach den von Hans Meyer¹ angegebenen Methoden nach dem Verfahren von Camps² dar.

¹ Monatshefte für Chemie, 15, 164 (1894); 22, 109 (1901); 24, 843 (1903).

² Arch., 240, 347 (1902).

5 g des Äthylesters wurden mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat kurze Zeit auf dem elektrischen Lichtbade unter Umschütteln erwärmt, bis die Flüssigkeiten sich zu einer einzigen Phase vermischten. Nach dem Erkalten wurde die krystallinisch erstarrte Masse abgesaugt und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Nach noch zweimaligem Umkrystallisieren, wobei sich der Schmelzpunkt nur wenig änderte, war die Substanz analysenrein. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0·0422 g gaben bei der Bestimmung des Hydrazidstickstoffs nach Strache bei $t = 25^\circ$ und $b = 743 \text{ mm}$, $8\cdot2 \text{ cm}^3$ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	20·5	21·1

Das Pikolinsäurehydrazid ist äußerst leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, reichlich in heißem Benzol, aus dem es beim langsamen Erkalten in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 100° erhalten wird.

Benzalverbindung ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CONHN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$).

1 g Pikolinsäurehydrazid wurde in 2 cm^3 Wasser gelöst und mit 0·77 g Benzaldehyd tüchtig geschüttelt, der nach wenigen Minuten in reichlicher Menge entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in heißem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Wasser fielen feine farblose Nadeln, die, in gleicher Weise umkrystallisiert, konstant bei 108° schmelzen.

0·1067 g ergaben nach Strache bei 756 mm Barometerstand und $t = 18^\circ$ 11 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	12·4	11·9

Vanillidenverbindung ($\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONHN}:\text{CHC}_6\text{H}_3\text{OHCHOCH}_3$).

Fügt man zu der wässrigen Lösung des Pikolinsäurehydrazids eine heiße wässrige Vanillinlösung, so fällt nach kurzer Zeit das Kondensationsprodukt aus.

Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus sehr viel heißem Wasser oder aus verdünntem Alkohol weiße oder schwach gelbe Nadelchen, die sich sowohl in Lauge als auch in Salzsäure mit intensiver Gelbfärbung lösen.

Die Substanz ist in heißem Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht, in Chloroform, Äther und Benzol in der Hitze reichlich löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 208 bis 209°.

Methoxylbestimmung:

0·0655 g lieferten 0·0559 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	11·4	11·2

Orthochlorbenzalverbindung (C₅H₄NCONHN : C₆H₄Cl).

Durch Schütteln der Komponenten in alkoholischer Lösung erhalten. Der farblose Niederschlag wurde bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose, glänzende Nadeln, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. Schmelzpunkt 147°.

0·1715 g lieferten 0·0974 g Ag Cl.

In 100 Teilen:

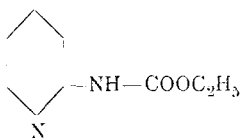
	Berechnet	Gefunden
Cl	13·7	14·0

Aus dem Pikolinsäurehydrazid läßt sich das Azid darstellen, wenn man das Hydrazid in wenig Wasser löst, unter Kühlung ein Molekül Salzsäure zufließen läßt und nunmehr unter Anwendung eines Eiskochsalzkältegemisches die berechnete Menge Nitritlösung hinzufügt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte fügt man zu der Flüssigkeit, in der ein Teil des Azids in Form eines farblosen Krystallmehls sich ausgeschieden hat, reichliche Mengen von Kochsalz und schüttelt wiederholt mit Äther, der nach dem Waschen und Trocknen im Vakuum abgedunstet wird.

Das entstandende Azid bleibt als scharf riechende, äußerst flüchtige Masse zurück. Beim Erhitzen verpufft das Azid ohne Detonation.

Die Ausbeute war nicht gut, was wohl hauptsächlich in der Flüchtigkeit der Substanz seinen Grund hat. Wir haben daher, um den Curtius'schen Abbau durchführen zu können, bei einer erneuten Darstellung direkt die getrocknete ätherische Lösung des Azids mit absolutem Alkohol, der in zirka der dreifachen Menge zugefügt wurde, derart erhitzt, daß die Hauptmenge des Äthers abdestillierte; als die Flüssigkeit annähernd den Siedepunkt des Alkohols besaß, wurde noch am Rückflußkühler 6 Stunden lang gekocht.

Die konzentrierte Lösung ließ das entstandene Urethan



ausfallen. Es wurde aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 102 bis 103°, der sich auch durch Umkrystallisieren aus Benzol nicht änderte. Da uns von diesem Präparate nur zirka 2 g zur Verfügung standen, haben wir auf die Analyse verzichtet und uns nur durch einen qualitativen Versuch von dem Vorhandensein von Äthoxyl überzeugt.

Das Urethan wurde hierauf 60 Stunden lang am Rückflußkühler mit rauchender Salzsäure erhitzt. Nach dieser Zeit erst war die Kohlensäureentwicklung, wie an vorgelegtem Barytwasser zu ersehen war, beendet.

Diese Schwerverseifbarkeit des Urethans hat sich auch bei den übrigen, von uns untersuchten Urethanen gezeigt und ist auch bei der Äthoxylbestimmung (wie weiter unten ausgeführt wird) zu konstatieren.

Die Lösung, die das Chlorhydrat des α -Aminopyridins enthalten mußte, wurde zur Syrupkonsistenz eingedampft und dann im Vakuumexsikkator zur Krystallisation gebracht. Es schied sich eine ziemliche Menge von Nadeln aus, die auf Ton über Schwefelsäure getrocknet und dann nach der Vorschrift des Einen von uns¹ in das Platindoppelsalz über-

¹ Monatshefte für Chemie, 15, 175 (1894).

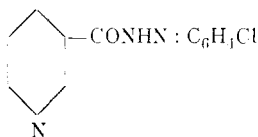
geführt wurde. Es schmolz, wie ein Vergleichspräparat und mit diesem gemischt, bei 225 bis 227°.

Nach der Curtius'schen Methode läßt sich also auch das α -Aminopyridin gewinnen, aber die Ausbeuten sind nicht befriedigend und das Verfahren ist viel mühseliger als der seinerzeit von dem Einen von uns¹ ausgeführte Hoffmann'sche Abbau.

2. Derivate der Nikotinsäure.

Das Hydrazid und die Benzalverbindung desselben haben schon Curtius und Mohr² beschrieben. Wir haben, wenn wir von reiner Nikotinsäure ausgingen, wie schon weiter oben bemerkt, ein Hydrazid vom gleichen Schmelzpunkt erhalten, von dem wir noch, um die drei Reihen der Pyridinderivate vollständiger vergleichen zu können, die Kondensationsprodukte mit Vanillin und Orthochlorbenzaldehyd dargestellt haben.

Orthochlorbenzalnikotinsäurehydrazid.



Die Darstellung erfolgte wie bei der Pikolinsäure. Das wiederholt mit Benzol gewaschene und schließlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet farblose Prismen, deren Schmelzpunkt konstant bei 160 bis 161° liegt. Das Derivat ist unlöslich in Äther und kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol und Benzol.

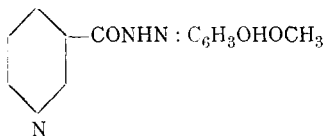
0·1013 g lieferten 0·0553 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl.....	13·7	13·5

¹ Monatshefte für Chemie, 15, 173 (1894).

² A. a. O.

Vanillidennikotinsäurehydrazid.

In kaltem Wasser und Äther unlöslich, leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. Die farblose, bei 126 bis 127° schmelzende Substanz geht auf Zusatz von Säuren und Basen mit intensiv gelber Farbe in Lösung.

0·2074 g gaben 0·1741 g AgCl.

In 100 Teilen:

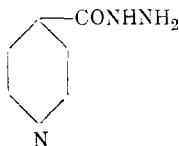
	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	11·4	11·1

Versetzt man die alkoholische Lösung mit Salzsäure, so fällt das zitronengelbe Chlorhydrat in feinen Nadeln aus. Schmelzpunkt 241 bis 243° unter Zersetzung.

0·1138 g neutralisierten 4·2 cm³ $\frac{1}{10}$ normaler Lauge. Indikator Phenolphthaleïn.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
HCl	21·2	21·3

3. Derivate der Isonikotinsäure.**Isonikotinsäurehydrazid.**

36 g Isonikotinsäureäthylester wurden mit 14 g Hydrazinhydrat auf dem Lichtbad unter Schütteln erwärmt, bis nach wenigen Minuten die Trennungsschicht der beiden Flüssigkeiten verschwand und die Masse vollkommen homogen erschien. Beim Erkalten erstarrte der Kölbcheninhalt zu einem

schwach gelbgrün gefärbten Kuchen, der, in wenig absolutem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten das Hydrazid in schönen Nadelbüscheln ausfallen ließ, die bereits vollkommen rein waren. Schmelzpunkt 163° .

0·0582 g ergaben bei $b = 743 \text{ mm}$ und $t = 20^{\circ}$, $16\cdot15 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

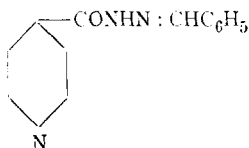
In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	30·7	31·0

Das Isonikotinsäurehydrazid liefert ein zwei Moleküle Salzsäure enthaltendes farbloses Chlorhydrat, das aus sehr viel Alkohol umkrystallisiert werden kann. Es schmilzt über 300° .

Bringt man zu der Lösung des Hydrazids in Eiswasser und einem Mol Salzsäure die berechnete Menge Nitrit und äthert nach mehrstündigem Stehenlassen in der Kälte aus, so hinterläßt der mit Sodalösung gewaschene und hierauf getrocknete Gesamtauszug nach dem Abdunsten im Vakuum das äußerst flüchtige, charakteristisch riechende Azid, auf dessen weitere Verarbeitung, der unbefriedigenden Ausbeute wegen, verzichtet wurde; hatten doch schon die Abbauversuche in der α -Reihe erwiesen, daß bei den Pyridinmonocarbonsäuren die Hoffmann'sche Reaktionsfolge für die Gewinnung der Amino-pyridine dem Curtius'schen Verfahren vorzuziehen sei.

Benzalisonikotinsäurehydrazid.



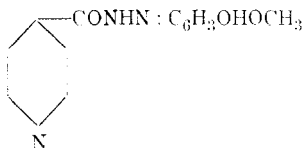
Durch Schütteln des in Wasser gelösten Hydrazids mit der berechneten Menge Benzaldehyd erhalten, bildet dieses Derivat nach der Reinigung weiße, glänzende Schüppchen, die am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Auch aus Xylol kann die Substanz gut umkrystallisiert werden.

0·2652 *g* lieferten nach Dumas 44·2 *cm*³ Stickstoff bei *b* = 730 *mm* und *t* = 20°.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	18·7	18·4

Vanillidenisonikotinsäurehydrazid.



In derselben Weise dargestellt wie seine Isomeren. Gelblichweiße Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 218°.

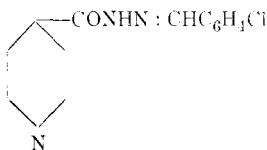
0·1759 *g* gaben bei der Methoxylbestimmung 0·1452 *g* AgJ.

0·1125 *g* gaben bei der Methoxylbestimmung 0·0904 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
CH ₃ O	11·4	10·8	10·6

o-Chlorbenzalisonikotinsäurehydrazid.



Weißfeine feine Nadeln aus verdünntem Alkohol. Unlöslich in Äther, Ligroin, kaltem Wasser, Alkohol und Benzol. Schmelzpunkt 214°.

0·1024 *g* lieferten 0·0559 *g* AgCl.

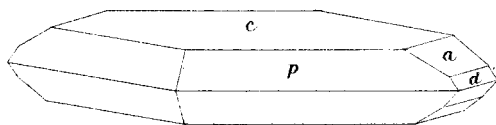
In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	13·7	13·5

4. Derivate der Dipikolinsäure.

Läßt man eine Lösung der Dipikolinsäure in Wasser längere Zeit an einem kühlen Orte stehen, so scheidet sich die Säure in schönen, großen, stark glänzenden Krystallen ab, die allerdings, aus der Mutterlauge genommen, ohne ihre Gestalt zu verlieren, trübe werden, aber doch einer krystallographischen Untersuchung zugänglich waren, für deren Ausführung wir Herrn Dr. Josef Thoma, welcher sie mit freundlicher Bewilligung des Herrn Prof. Pelikan in dessen Institut ausführte, zu Dank verpflichtet sind.

»Krystallwasserhaltige Dipikolinsäure. Schmelzpunkt 228° . Die rhombischen Kryställchen zeigen tafelige Aus-



bildung. Eine genauere Messung der Winkel war wegen der Rauheit der Flächen nicht möglich, zumal die Krystalle in kurzer Zeit verstäuben.

Beobachtete Formen:

$c = 001$, $p = 111$, $a = 012$, $d = 011$; außerdem (110) und (100) an einem einzigen Kryställchen und in schlechter Ausbildung.

Winkel:

Flächen	Gemessen	Gerechnet
$110 : 001$	$65^{\circ} 32'$	—
$110 : \bar{1}10$	$71^{\circ} 40' ^1$	—
$001 : 012$	$33^{\circ} 30'$	$32^{\circ} 45'$
$012 : 011$	$19^{\circ} —$	$19^{\circ} 23'$

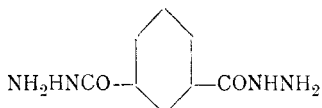
Aus den beiden ersten Messungen ergibt sich das Achsenverhältnis

¹ Unter dem Mikroskop gemessen.

$$a : b : c = 0.7221 : 1 : 1.2866.$$

Die Kryställchen besitzen zwei vollkommene Spaltbarkeiten nach 001 und 010. Auf Spaltblättchen nach 010 tritt die negative Mittellinie aus. Die Achsenebene ist $\parallel 001$. Der scheinbare Achsenwinkel $2E =$ zirka 99° .«

Dipikolinsäuredihydrazid.



Dipikolinsäuredimethylester¹ wurde mit Hydrazinhydrat, von dem ein kleiner Überschuß (15%) angewendet wurde, im Schwefelsäurebad $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf zirka 200° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die erhaltene Krystallmasse abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Feine, reinweiße, verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt 280° .

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Strache ausgeführt.

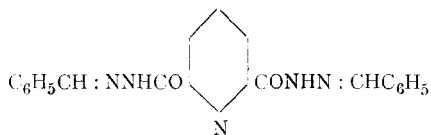
0.0802 g Substanz ergaben bei 757 mm b und $t = 20^\circ$ 20.5 cm^3 feuchten Stickstoff.

Eine zweite, nach Dumas durchgeführte Stickstoffbestimmung ergab:

0.0892 g Substanz bei 742 mm b , $20^\circ t$, 28.6 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
N	28.7	36.0	29.1	35.9

Dibenzaldipikolinsäuredihydrazid.



Durch Schütteln der wässrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd ließ sich nicht leicht eine vollständige

¹ Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 24, 206 (1903).

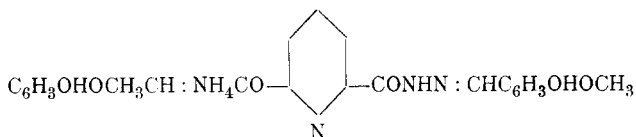
Umsetzung erzielen. Wir haben daher schließlich das Hydrazid mit überschüssigem Benzaldehyd kurze Zeit gekocht, dann das erstarrte Reaktionsprodukt mit Benzol, worin es unlöslich ist, extrahiert und endlich wiederholt aus siedendem Alkohol, der es ziemlich reichlich aufnimmt, umkrystallisiert. Weiße feine Nadeln, die bei 297 bis 298° schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung nach Strache erwies das Vorliegen der erwarteten Dibenzalverbindung.

0·0877 g ergaben bei 760 mm *b* und *t* = 26° 12 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:	Berechnet	Gefunden
N	15·2	15·0

Divanillidendipikolinsäuredihydrazid.



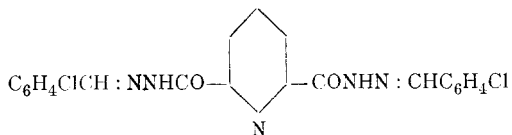
Die Kondensation wurde sowohl in amyalkoholischer als auch in Eisessiglösung durch kurzes Kochen bewirkt. Das Reaktionsprodukt ist schwer löslich in den heißen Alkoholen und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. Schmelzpunkt 269 bis 270°. Farblose Nadeln, die sich beim Erhitzen bräunen und mit Alkalien und Säuren intensiv gelbe Lösungen geben.

Die Methoxylbestimmung ergab:

Aus 0·2427 g 0·2321 g AgJ.

In 100 Teilen:	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	13·3	12·6

Di-*o*-Chlorbenzaldipikolinsäuredihydrazid.



Durch andauerndes Schütteln der wässrigen Lösung des Dipikolinsäurehydrazids mit Orthochlorbenzaldehyd. Sehr

schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Farbloses, mikrokristallines Pulver aus siedendem Eisessig. Schmelzpunkt 356 bis 357°.

0·1406 g gaben 0·0906 g AgCl.

In 100 Teilen:	Berechnet	Gefunden
Cl	16·2	16·0

Überführung des Dipikolinsäurehydrazids in α -Diaminopyridin.

Zu der Lösung von 10 g Hydrazid in 400 cm^3 Eiswasser wurden 7·4 g Natriumnitrit in konzentrierter wässriger Lösung gefügt und unter andauernder Kühlung langsam 98·4 g Salzsäure eingerührt.

Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Azid bildet dann ein farbloses, lockeres Pulver, das sich aus absolutem Äther umkristallisieren läßt und dann farblose kleine dicke Prismen bildet. Es schmilzt bei 110 bis 111° unter Zersetzung und explodiert bei wenig höherer Temperatur. Es besitzt nur schwachen Geruch, reizt aber die Schleimhäute sehr heftig.

Dieses Diazid ist viel weniger flüchtig und viel beständiger als die Azide der Monocarbonsäuren. Noch nach vierwöchentlichem Aufbewahren zeigte ein Präparat nahezu den theoretischen Stickstoffgehalt. Die Analyse ließ sich ohne besondere Vorsichtsmaßregeln ausführen.

0·1081 g der 4 Wochen im Exsikkator aufbewahrten Substanz ergaben nach Dumas bei 733 mm b und $t = 16^\circ 39' 7''$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:	Berechnet	Gefunden
N	45·1	42·5

Trockenes Dipikolinsäurediazid wurde mit der 20fachen Menge Alkohols bis zur nahezu vollständigen Lösung unter Feuchtigkeitsabschluß erhitzt, dann von geringen Mengen

Verunreinigungen harnstoffartiger Natur abfiltriert und hierauf die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Im Vakuum über Schwefelsäure krystallisierte nach und nach die Hauptmenge des entstandenen Urethans aus und aus der Mutterlauge konnte dann nach dem vollkommenen Erstarren derselben durch 50prozentigen Alkohol noch ein weiteres Quantum davon gewonnen werden.

Das Dipikolinsäurediurethan oder nach Mohr's Nomenklatur $\alpha\alpha'$ -Diurethylpyridin bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, kleine Prismen, die bei 127° schmelzen.

0·2292 g gaben nach Dumas $34\cdot8\text{ cm}^3$ Stickstoff bei 744 mm b und $t = 20^\circ$.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N.....	16·6	17·0

0·0578 g lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·1048 g AgJ.

0·1003 g lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·1800 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	35·5	34·8	34·5

Die Abspaltung des Äthoxyls erfolgt mit bemerkenswerter Langsamkeit, so daß zur Beendigung der Bestimmung mehrere Stunden notwendig sind.

Offenbar ist es hier wie in anderen Fällen¹ die Äthylgruppe, die die Resistenz des Esters bedingt.

Die Verseifung führt übrigens durchaus nicht glatt zum Diaminopyridin, ja, es ist uns überhaupt durch Erhitzen mit Mineralsäuren nicht gelungen, zu diesem Amin in irgendwie beträchtlicheren Mengen zu gelangen. Wir wollen deshalb die zahlreichen, in dieser Richtung unternommenen Versuche, welche uns sehr viel Material gekostet haben, hier gar nicht weiter erwähnen.

¹ Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 27, 255, 992 (1906).

Die Überführung des Diurethylpyridins in Diaminopyridin ist uns schließlich geglückt, als wir, ebenso wie Amos,¹ die Verseifung mit alkoholischem Kali ausführten.

Je 1 g Diurethan wurde mit einer Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 20 cm³ Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Nach 10 Minuten beginnt die Abscheidung von Kaliumcarbonat an den Gefäßwänden. Nach 1/2 Stunde wird filtriert, das Filtrat zur Trockne gebracht und nach dem Abpressen des Rückstandes auf Ton und kurzem Verweilenlassen im Vakuumexsikkator mit Benzol ausgekocht.

Aus dem Benzol krystallisiert nach dem Erkalten und Konzentrieren langsam ein farbloses Produkt aus, das aus Toluol umkrystallisiert, glänzende weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 180° bildet, die nach ihren Reaktionen und der Analyse nach das gesuchte $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin darstellen.

Auch durch Extraktion mit Alkohol und nachheriges Umkrystallisieren aus Toluol kann man die Substanz isolieren.

0·1128 g gaben bei $b = 753$ mm und $t = 22^\circ$, 39·1 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N.....	38·5	39·2

Die weitere Untersuchung des Diaminopyridins behalten wir uns vor.

5. Derivate der Chinolinsäure.

Während bekanntlich die Darstellung des Phthalsäuredihydrazids nicht gelingt, gibt die Chinolinsäure, deren Neigung zur Anhydridbildung ja auch viel schwächer ist, ohne Schwierigkeiten das entsprechende Derivat.

Der in möglichst wenig Alkohol gelöste Chinolinsäuredimethylester wurde mit Hydrazinhydrat, von dem man einen kleinen Überschuß anwendet, unter Umrühren digeriert. Bald erfüllt sich das Gefäß mit einer reichlichen Krystallabscheidung. Man saugt ab, wäscht mit Äther-Alkohol und krystallisiert aus Alkohol um. Feine farblose Nadeln, die sich

¹ A. a. O., p. 15.

leicht gelb färben, namentlich wenn das Präparat nicht ganz rein ist. Schmelzpunkt 224° .

0·1440 *g* ergaben nach Dumas bei $b = 743$ mm und $t = 15^{\circ}$ 45 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N.....	35·9	35·7

Das Dihydrazid ist leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in Alkohol. In Äther, Ligroin, Benzol, Aceton und Chloroform ist es nahezu unlöslich.

Dibenzaldihydrazid der Chinolinsäure.

Dieses Kondensationsprodukt bildet sich beim kurzen Erwärmen der wässrig-alkoholischen Mischung der Komponenten. Weiße Nadelchen vom Schmelzpunkt 160° .

0·1068 *g* ergaben bei 740 mm *b* und $t = 18^{\circ}$ 17·9 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N.....	18·9	18·9

Orthodichlorbenzalchinolinsäuredihydrazid.

In der mehrfach beschriebenen Weise gewonnen, bildet es farblose, glänzende Nadeln, die bei 210 bis 211° schmelzen.

0·1246 *g* lieferten 0·079 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl.....	16·2	15·7

Divanillidenchinolinsäuredihydrazid.

Feine Nadelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 252° unter Zersetzung.

0·0987 *g* gaben 0·0975 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O.....	13·3	13·0

Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Amylalkohol, leichtlöslich in der Wärme.

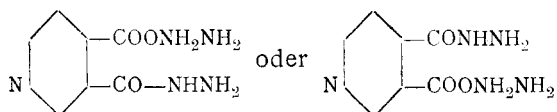
6. Derivate der Cinchomeronsäure.

Die bisher beschriebenen Hydrazide sind ziemlich beständige Substanzen, die selbst von Säuren und Alkalien nicht momentan verseift werden.

Wir waren daher erstaunt, bei der in der gewohnten Weise ausgeführten Einwirkung von Hydrazinhydrat, und zwar sowohl wenn wir den Cinchomeronsäuredimethylester mit wenig Alkohol und Hydrazinhydrat erwärmten, als auch, wenn wir die Komponenten in der Kälte miteinander schüttelten, ein Produkt zu erhalten, das nicht die Eigenschaften des erwarteten Dihydrazids besaß.

Das Reaktionsprodukt bildet, aus 70prozentigem Alkohol umkrystallisiert, gelbliche Nadelchen, die in Wasser leicht löslich sind und in wässriger Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt einen fast farblosen, chlorfreien, unlöslichen Niederschlag liefern.

Die naheliegende Erklärung, daß es sich um das Hydrazinsalz der Hydrazidosäure



handle, wurde zur Gewißheit, als sich die mit Salzsäure oder Essigsäure gefällte Substanz als titrierbare einbasische Säure erwies, und das ursprüngliche Produkt mit Kali in der Kälte momentan Hydrazin abspaltete.

Auch die Analyse des Hydrazinsalzes ergab den der Formel entsprechenden Wert.

0·0692 g lieferten bei 743 mm b und $t = 19^\circ$ 20·5 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	32·9	33·3

Die mittels Salzsäure in Freiheit gesetzte Hydrazidsäure wurde mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion

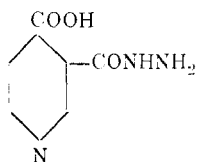
ausgewaschen, getrocknet und ohne weitere Reinigung mit Phenolphthaleïn als Indikator titriert.

0·1638 g verbrauchten 9·3 cm^3 Lauge vom Index 0·10025.

Daraus ergibt sich das

Molekulargewicht 176
Berechnet für $C_7H_7N_3O_3$ 181

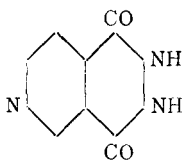
Was die Konstitution dieses Produktes anbelangt, so deutet seine Schwerlöslichkeit darauf, daß sich die Carboxylgruppe in der γ -Stelle befindet; wir möchten sie dementsprechend als



formulieren. Natürlich ist es auch möglich, daß die Substanz die isomere Formel besitzt.

Erhitzt man das Hydrazinsalz oder die Hydrazidsäure, so beobachtet man in beiden Fällen bei 365 bis 370° von Zersetzung begleitetes Schmelzen. Führt man den Versuch in größerem Maßstabe aus, so konstatiert man, daß im ersteren Falle Hydrazin und Wasser, im letzteren nur Wasser abgespalten wird, während das Reaktionsprodukt ein nur schwach gefärbter, sublimierbarer Körper ist.

Krystallisiert man letzteren aus Essigsäure um, oder besser, löst man ihn in Ammoniak, was äußerst leicht erfolgt, filtriert von etwas Kohle, und fällt mit Essigsäure aus, so erhält man kleine, schwach gelbliche oder auch ganz farblose Nadelchen, die ihrer Entstehungsweise und der Analyse nach als das cyclische Monohydrazid der Cinchomeronsäure



anzusprechen sind.

0.0886 g ergaben bei 748 mm *b* und $t = 18^{\circ} 20 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N.....	25.8	25.7

Wie schon weiter oben erwähnt, liegt hier die Substanz vor, von der Blumenfeld glaubt, sie als Oxydationsprodukt der Cinchomeronsäure mit Hypobromit erhalten zu haben. Ein Vergleich der Eigenschaften beider Substanzen schließt jeden Gedanken an Identität aus.

Substanz von Blumenfeld:

Schmelzpunkt: über 380° ungeschmolzen.

Schwach sauer, wird nur von ziemlich konzentriertem Ammoniak aufgenommen.

In den organischen Lösungsmitteln selbst in der Siedehitze nahezu unlöslich.

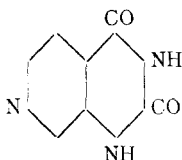
Cinchomeronsäurehydrazid:

Schmelzpunkt: 365° .

Stark sauer, wird schon von ganz verdünntem Ammoniak momentan gelöst.

In heißem Eisessig reichlich löslich.

Demnach ist die Vermutung von Weidel und Roithner richtig, wonach der Blumenfeld'schen Substanz die Formel



zuzuerteilen ist.

Wir haben endlich noch die

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ester der Pyridincarbon-säuren

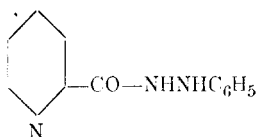
studiert.

Dabei hat es sich gezeigt, daß unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen nur die in α -Stellung befindliche

Carboxalkylgruppe in dem gewünschten Sinne zur Reaktion zu bringen war. Wir haben zwar auch beim Nikotinsäureester und, allerdings nur spurenweise, auch beim Isonikotinsäureester die Bildung von Phenylhydrazid durch die Bülow'sche Reaktion nachweisen können, aber die Isolierung eines reinen Reaktionsproduktes ist uns nur bei der Pikolinsäure und Dipikolinsäure gelungen.

Die α -Reihe erweist sich hier wieder, wie auch sonst oftmals, reaktionsfähiger als die isomeren Reihen.

Pikolinsäurephenylhydrazid.



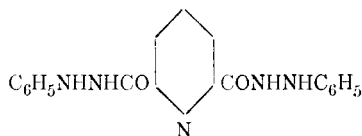
4·8 g Pikolinsäureäthylester wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin $\frac{1}{2}$ Stunde lang in schwachem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten erstarrte der Gefäßinhalt in kurzer Zeit fast vollkommen. Es wurde abgesaugt und zweimal aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Schöne, farblose Nadeln von konstantem Schmelzpunkt 184 bis 185°, schwer löslich in siedendem Alkohol. Die Substanz zeigt sehr schön die Bülow'sche Reaktion der Säurehydrazide.

0·1048 g ergaben bei 749 mm b und $t = 22^\circ$ 18·7 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N.....	19·7	20·0

Dipikolinsäurediphenylhydrazid.



3 g Dipikolinsäuredimethylester wurden mit 3·5 g Phenylhydrazin 2 bis 3 Stunden lang im Ölbad zum Sieden erhitzt, hierauf das Reaktionsprodukt mehrmals aus siedendem Alkohol

umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 244° konstant blieb. Fast farblose, feine Nadeln. Die Bülow'sche Reaktion war positiv.

0.0976 g ergaben bei 750 mm \bar{b} und $t = 23^{\circ}$ 17.5 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N.....	20.2	20.1
