Synthese des 1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridins und dessen Überführung in Kynurensäure;

von

St. von Niementowski und Ed. Sucharda.

[Mitgeteilt der Akad. der Wissenschaften in Kraków.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1916.)

Einleitung.

In der Reihe der Pyridinbasen ist eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_5H_5O_3N$ und der Struktur des symmetrischen Trioxypyridins bekannt. Durch längere Einwirkung von sehr konzentriertem wäßrigen Ammoniak auf Acetondicarbonsäureäthyläther erhielten H. v. Pechmann und H. Stokes¹⁾ β -Oxyamidoglutaminsäureäther,

welcher durch kochendes Alkalicarbonat in Glutazin übergeführt wird:

Durch kurzes Kochen mit konzentrierter Salzsäure zersetzt sich Glutazin nach der Gleichung,

zu Salmiak und Trioxypyridin. Die symmetrische Stellung der Hydroxylgruppen im Pyridinring macht diese Substanz zum Analogon des Phloroglucins, mit welchem sie die Fähigkeit

¹⁾ H. v. Pechmann u. H. Stokes, Ber. 18, 2290 (1885); 19, 2694 (1886); H. v. Pechmann, Ber. 20, 2655 (1887).

teilt, als tautomerer Körper zu reagieren im Sinne der Formeln,

des 2,4,6-Triketopiperidins und 2,4,6-Trioxypyridins. Daraufhin konnte man erwarten, daß der Körper mit Anthranilsäure bzw. mit o-Aminobenzaldehyd reagieren wird, ähnlich den Kondensationen dieser letzteren mit Phloroglucin, wobei bekanntlich komplizierte Verbindungen entstehen, wie Phlorchinyll, Derivate des Acridins und Chinacridins.¹⁾ Diese Voraussetzung wurde durch das Experiment bestätigt und zwar mit der für die Ökonomie der Arbeit und für die Ergiebigkeit der Kondensation wichtigen Abänderung, daß das nur schwer in reinem Zustande zugängliche Trioxypyridin durch das Glutazin ersetzt werden konnte.

In der vorliegenden Arbeit behandeln wir die Kondensation des Trioxypyridins bzw. des Glutazins mit Anthranilsäure. Erhitzt man sukzessive von 130 auf 150° eine Mischung äquimolekularer Mengen oder besser von 2 Mol. Anthranilsäure mit 1 Mol. Trioxypyridin bzw. Glutazin, so entsteht ein einheitlicher, in gewöhnlichen Solventien äußerst schwer löslicher Körper, der aus größeren Mengen Eisessig in gelben Nadeln krystallisiert und bei 370° unter Zersetzung schmilzt. Die Kondensation verläuft in derselben Richtung auch in eisessigsaurer oder in neutraler wäßriger Lösung in der Siedehitze; sie versagt aber in alkalischen, gleichwie in stark mineral-sauren Lösungen, z. B. in konzentrierter Salzsäure. Die Einheitlichkeit des Kondensationsproduktes war recht unerwartet. Phloroglucin und Anthranilsäure liefern unter gewissen Reaktionsbedingungen mindestens drei Körper: Oxychinacridon, C₂₀H₁₂O₃N₂, Dioxyacridon, C₁₃H₉O₃N, und dessen Anilid, C₁₉H₁₄O₂N₃; beim Phloroglucin der Pyridinreihe sind ebenfalls mehrere Produkte denkbar. Ohne auf Zwischenglieder in der

¹⁾ St. v. Niementowski, Ber. 29, 76 (1896); 39, 385 (1906); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 31, 101 (1896); 46 A, 83 (1906); Wt. Baczyński u. St. v. Niementowski, Ber. 38, 3009 (1905); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 45 A, 238 (1905).

Art der Anilidosäuren, gleichwie auf etliche tautomere bzw. desmotrope Formen einzugehen, wären vier Endprodukte zu nennen, entsprechend den Formeln:

Das Stickstoffatom des Pyridinringes des Trioxypyridins bzw. Glutazins äußert während des Vorganges der Kondensation seinen Einfluß in bestimmter, ganz ausschließlicher Richtung. In welchem Sinne diese Orientierung erfolgt, nach welcher von beiden folgenden Gleichungen,

die Reaktion¹⁾ verlief, konnte verhältnismäßig leicht festgestellt werden auf Grund der Aufspaltung des Kondensationsproduktes mittels Salzsäure bei 245°. Als Spaltungsstücke wurden dabei Kohlensäure, Salmiak und 4-Oxychinaldin, dieses letztere in einer der Gleichung,

entsprechenden Quantität, aufgefunden. Dieses Ergebnis kann nur mit der Formel II des Kondensationsproduktes in Einklang gebracht werden:

¹⁾ Die elementare Analyse kann eine definitive Entscheidung zwischen beiden Formeln $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ und $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ nicht geben, da die Zahlen der prozentualen Zusammensetzung einander ziemlich nahe liegen. Es berechnet sich für

Demgemäß erscheint unser bei 370° schmelzendes Kondensationsprodukt als sauerstoffhaltiges Derivat einer durch lineare Annelierung von drei Ringen gebildeten Base, die in Anlehnung an die Nomenklaturvorschläge von A. Reissert¹⁾ als Benzonaphtyridin zu bezeichnen wäre. Nach C. Willgerodt²⁾ könnte die Base Chino-3- ψ -pyridin bzw. Chino- β , α -i ψ -pyridin benannt werden. M. M. Richter³⁾ erteilt solchen Komplexen den Gruppennamen Naphtdiazin, der uns minder zweckmäßig erscheint wegen der Kollision mit der Benennung, die den Azinen der zweifachen o-Chinone in der Naphtalinreihe zukommen würde. Nachdem Reisserts Vorschläge die ältesten sind, geben wir dem erst angeführten Namen den Vorzug. Falls die Bezifferung des neuen Komplexes nach dem Schema

erfolgt, wäre das Kondensationsprodukt als 1,3,10-Trioxibenzo-2,5-naphtyridin oder in einer von mehreren hier möglichen tautomeren Formen als 10-Oxy-1,3-diketotetrahydrobenzo-2,5-naphtyridin zu bezeichnen:

Es ist der erste Repräsentant dieser Körperklasse. In der Literatur begegnen wir nur einer Verbindung vom Typus

¹⁾ Ber. 26, 2137 (1893).

²⁾ Chem. Ztg. 24, 437 (1900).

³⁾ Lexikon der Kohlenstoff-Verbind., III. Aufl., S. 23 (1910).

des 2,5-Naphtyridins, der von O. Rosenheim und J. Tafel¹⁾ aus dem Lacton der Pyridylglycerincarbonsäure durch Einwirkung von Ammoniak dargestellten Säure:

Entgegen der Absicht haben sich diese Forscher, soweit wir in der uns zugänglichen Literatur feststellen konnten, mit dem Körper nicht näher beschäftigt. Allgemein läßt sich bemerken, daß, während die Chemie der Cinnoline, Phtalazine, Chinazoline und Chinoxaline sehr ausgiebig, manchmal über das mittlere Maß, bearbeitet ist, Derivate der isomeren Körper, deren zwei Stickstoffatome auf beide Ringe verteilt sind, nur äußerst dürftig vertreten sind. Desto wünschenswerter schien eine nähere Charakterisierung unserer Verbindung.

Das Trioxybenzonaphtyridin hat ausgesprochen saure Eigenschaften: es löst sich leicht in Laugen, Ammoniak und Alkalicarbonaten, wird jedoch aus diesen Lösungen bereits durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Es bildet monometallische Salze, scheint also einbasisch zu sein. Die basischen Eigenschaften des Stickstoffatoms des Chinolinkomplexes sind durch die Anwesenheit der sauren Gruppen derart abgeschwächt, daß Salze der Mineralsäuren unbeständig sind, nur mit starken Säuren entstehen und leicht hydrolysiert werden, bzw. wie z. B. das Chlorhydrat, bereits beim Erhitzen auf 180° die Säure völlig verlieren. Der Phenolcharakter des Körpers ergibt sich aus der Fähigkeit der Bildung eines Azofarbstoffes und der Existenz der Monoacetyl- und der Dibenzoylderivate. Daß diese letzteren Derivate unter den Reaktionsbedingungen gebildet wurden, welche die Substitution aller drei Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen begünstigen mußten, erscheint als Folge sterischer Hinderungen bzw. des tautomeren Charakters unserer Verbindung. Als Äußerungen der Tautomerie könnten auch gedeutet werden: die in kalter benzolischer Lösung in 2—3 Minuten sich vollziehende Umwandlung des

¹⁾ Ber. 26, 1501 (1893).

bei 205° schmelzenden, 1 Mol. Krystallpyridin enthaltenden Dibenzoylderivates in eine höher, bei 240°, schmelzende pyridinfreie Form; gleichwie die Farbenänderung aus Weiß in Violett beim Trocknen bei 110° des 3 $\frac{1}{2}$ Mol. enthaltenden Kaliumsalzes des Trioxybenzonaphtyridins. Diese übrigens nur flüchtig angestellten Beobachtungen lassen erkennen, daß das Trioxybenzonaphtyridin ebenso wie seine Muttersubstanzen, das Glutazin bzw. Trioxypyridin, tautomer reagieren kann. In welchem Sinne dieses erfolgt, läßt sich bei der Mannigfaltigkeit der theoretisch vorauszusehenden Umsetzungen gegenwärtig nicht angeben.

Ein vorläufiger Versuch der Darstellung der Muttersubstanz unseres Kondensationsproduktes, des Benzonaphtyridins, im Wege der Zinkstaubdestillation belehrte uns, daß angesichts der mangelhaften Ausbeute an die Gewinnung des sauerstofffreien Körpers derart nicht zu denken sei. Wir konnten desto leichteren Herzens davon Abstand nehmen, als es sich herausstellte, daß das übrige Verhalten der neuen Substanz, im besonderen der systematische oxydative Abbau, überaus interessante Resultate zutage fördert.

Das Trioxybenzonaphtyridin wird in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat bereits in der Kälte je nach den angewandten Mengen des Oxydationsmittels zu verschiedenen Produkten oxydiert. Nimmt man auf eine Molekel des Trioxybenzonaphtyridins 3 Atome aktiven Sauerstoffs, so entsteht das 3-Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure (4-Oxyacridinsäure), welches bereits bei trockenem Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Eisessig, unter Abspaltung von Kohlensäure, das Amid der 4-Oxychinolin-3-carbonsäure ergibt. Dieses wird durch 5-stündiges Kochen mit 20 prozent. Salzsäure unter Rückfluß, oder in der Kälte durch Einwirkung von Natriumnitrit in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung, in die bei 263—264° schmelzende 4-Oxychinolin-3-carbonsäure übergeführt, welche ihrerseits wenig über dem Schmelzpunkt, oder mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 210° erhitzt, das 4-Oxychinolin, sogenanntes Kynurin, ergibt. Der bei 263 bis 264° schmelzende Körper ist aber nichts anderes als die längst bekannte, im Hundeharn bei Fleischfütterung auftretende Kynurensäure. Wir gedenken nicht an dieser Stelle auf die Ge-

schichte der Kynurensäure einzugehen, deren Erforschung, seit ihrer Entdeckung durch Liebig¹⁾, manche interessante Momente, besonders auf physiologischem Gebiete, im Zusammenhang mit dem Schicksal der tryptophanartigen Komplexe der Eiweißkörper im Organismus, zutage gefördert hat²⁾, und wollen nur hervorheben, daß nach der Synthese von R. Camps aus dem Formyl-o-amidophenylpropionsäureester durch Kochen in wäbrig-alkoholischer Lösung mit Natronlauge,

die von uns aufgefundene Methode der Überführung des Trioxybenzonaphtyridins in Kynurensäure ihre nächste zweite künstliche Bildungsweise außerhalb des lebenden Organismus darstellt.

Im Laufe dieser Umsetzungen fesselt die Aufmerksamkeit der Vorgang der Kohlensäureabspaltung aus der intermediär sich bildenden 4-Oxyacridinsäure; es müssen hier nämlich zwei verschiedene Einflüsse in Konkurrenz geraten. Die 4-Oxyacridinsäure ist gleichzeitig eine ortho- und eine meta-Oxycarbonsäure. In der Benzolreihe sind bekanntlich die o-Oxycarbonsäuren recht unbeständig, im Gegensatz zu den äußerst beständigen m-Oxycarbonsäuren. Unlängst hatten wir die Gelegenheit gehabt nachzuweisen, daß diese Regel ihre Gültigkeit behält auch in der Chinolinreihe, falls beide substituierende Gruppen, das Hydroxyl und Carboxyl, in der gegenseitigen ortho- bzw. meta-Stellung im Benzolkern enthalten sind.³⁾ Auf Grund dessen wäre die Erwartung berechtigt, daß die 4-Oxyacridinsäure unter Abspaltung des Carboxyls der 3-Stellung in

¹⁾ J. v. Liebig, Ann. Chem. 86, 125 (1853); 108, 354 (1858); O. Schmiedeberg u. O. Schultzen, Ann. Chem. 164, 155 (1872); M. Kretschy, Mon. 2, 57 (1881); 4, 156 (1883); 5, 16 (1884); Ber. 12, 1673 (1879); R. Camps, Ber. 34, 2703 (1901); Z. physiol. Chem. 33, 390 (1901).

²⁾ A. Ellinger, Z. physiol. Chem. 43, 325 (1904/5).

³⁾ St. v. Niementowski u. Ed. Sucharda, Ber. 49, 12 (1916); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 55A, 31 (1915).

4-Oxychinaldinsäure übergehen werde. Andererseits wissen wir, daß die Acridinsäure bereits beim Erhitzen auf 130° unter Verlust von Kohlensäure Chinolin-3-carbonsäure liefert¹⁾, daß also das Stickstoffatom des Pyridinringes die Haftfähigkeit des Carboxyls in der benachbarten Stellung ungünstig beeinflusst. Dieses wird auch durch den Zerfall der Chinolinsäure (Pyridin-2,3-dicarbonsäure) bestätigt, welche bei ihrem Schmelzpunkt, bei 190° , Nicotinsäure (Pyridin-3-carbonsäure) ergibt.²⁾ An unserem Beispiel erweist sich der Einfluß der Funktionen des Stickstoffatoms derart überwältigend, daß unter gewissen Bedingungen der Verseifung des Amids der 4-Oxyacridinsäure ausschließlich die Kynurensäure entsteht. Dieses Resultat ist um so auffallender, als nach Camps³⁾ die mit der Kynurensäure isomere 4-Oxychinolin-2-carbonsäure erst bei 290° Kohlensäure verliert. Hier tritt also offenbar noch zum Vorschein die auflockernde Einwirkung der zweiten Carboxylgruppe.

In einem anderen Oxydationsversuch wurde so viel Kaliumpermanganat verwandt, als zur Verbrennung beider äußerer Ringe des Trioxybenzonaphtyridins notwendig ist. Wie auf Grund der Untersuchungen M. Kretschys⁴⁾ vorauszusehen war, blieb der Benzolring unversehrt, dagegen fiel der ganze Naphtyridinkomplex der Vernichtung anheim; als Reaktionsprodukt wurde die Oxalylanthranilsäure, die sogen. Kynursäure, isoliert. Die Kynursäure wurde seinerzeit von Kretschy durch Oxydation des Kynurins oder der Kynurensäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhalten; es unterliegt keinem Zweifel, daß dieselben Körper auch in unserem Fall den Übergang vom Trioxybenzonaphtyridin zur Oxalylanthranilsäure vermitteln. Daß unser Präparat, trotz der Unterschiede in den Schmelzpunktangaben, tatsächlich Oxalylanthranilsäure und mit demjenigen Kretschys identisch war, wurde durch seine Aufspaltung in Anthranilsäure und durch den Vergleich mit synthetisch aus Anthranilsäure und Oxalsäure dargestelltem Produkt nachgewiesen.

¹⁾ C. Graebe u. H. Caro, Ber. 13, 99 (1880).

²⁾ S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Rec. trav. chim. 1, 113 (1882).

³⁾ Ber. 34, 2712 (1901).

⁴⁾ Mon. 4, 156 (1883); 5, 16 (1884).

In beiden beschriebenen Oxydationsvorgängen konnten, neben den angeführten Säuren, geringe Mengen eines gelben, in gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslichen, durch intensive bläulich-grüne Fluorescenz in ammoniakalischer oder in alkalischen Lösungen ausgezeichneten Körpers gefaßt werden. Zum Hauptprodukt der Reaktion wurde diese Substanz, als Trioxybenzonaphtyridin und Kaliumpermanganat trocken in feiner Verteilung auf einander einwirkten, oder als anstelle von Kaliumpermanganat das Wasserstoffsuperoxyd trat. Der Körper wurde als das Imid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure erkannt; er bildet ein Mittelglied beim Übergang vom Trioxybenzonaphtyridin zum Amid der Oxyacridinsäure und erleidet auch tatsächlich in diesem Sinne Aufspaltung beim längeren Stehen in ammoniakalischer Lösung:

Die Verbindung konnte umgekehrt aus dem Amid der Oxyacridinsäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure wiedergewonnen werden.

Unter diesen Körpern sind das Imid und Amid der Oxyacridinsäure der näheren Untersuchung besonders wert. In der Chinolinreihe sind sie den entsprechenden Phthalsäurederivaten analog. Dieses berechtigt zu der Hoffnung, daß unter anderem der Übergang zur Oxyanthranilsäure der Chinolinreihe, d. i. zur Oxyamidochinolincarbonsäure, erreichbar wird. Als zu dem Ende Kaliumhypobromit auf das Amid der Oxyacridinsäure einwirken gelassen wurde, entstand in anormalem Verlauf der Reaktion 3-Brom-4-oxychinolin-2-carbonsäure, welche bei etwa 200° unter Kohlensäureabspaltung 3-Bromkynurin ergab. Dieselbe Verbindung resultierte aus der Einwirkung des Kaliumhypobromites auf das Amid der Kynurensäure. Es wurde also in diesen beiden Fällen die Carbamido-Gruppe CONH₂ glatt durch Brom ersetzt. Weitere Versuche unter Anwendung von Kaliumhypochlorit sind im Gange.

Die wichtigsten Phasen des Abbaues des Trioxybenzonaphtyridins werden durch die Tabelle auf S. 202 erläutert.

In dem folgenden experimentellen Teile geben wir, in umgekehrter Folge, als dies in der Einleitung geschah, in dem Abschnitt, welcher sich mit dem oxydativen Abbau des Trioxypyridins befaßt, an erster Stelle die Beschreibung des Imids der Oxyacridinsäure, als desjenigen Körpers, welcher am nächsten dem Ausgangskörper steht; wir folgen also dem genetischen Zusammenhang der Körper, wie das aus der nebenstehenden Tabelle zu ersehen ist.

Experimenteller Teil.

I. Abschnitt.

Glutazin und Trioxypyridin.

Die ergiebige Gewinnung des Glutazins und besonders des Trioxypyridins ist derart von der genauen Einhaltung der Reaktionsbedingungen abhängig, daß wir trotz der recht ausführlichen und genauen Vorschriften von v. Pechmann und Stokes auch unsere diesbezügliche Beobachtungen an dieser Stelle mitteilen wollen. Beim Verarbeiten großer Mengen β -Oxyamidoglutaminsäureester hatten wir Gelegenheit, die Arbeitsweise unseren Zwecken anzupassen und die Ausbeute an Glutazin bzw. Trioxypyridin von 40 % nach v. Pechmann und Stokes auf 55 % des berechneten Betrages hinaufzubringen, was angesichts des ziemlich hohen Preises des Ausgangsmaterials nicht ohne Bedeutung war.

10 g β -Oxyamidoglutaminsäureester wurden mit 3,8 g wasserfreien kohlsauren Natriums und 33 g Wasser versetzt und unter stetem Einleiten von Kohlensäure 13 Minuten lang gekocht. Die Flüssigkeit wurde sodann mit 20 g Wasser verdünnt, nach dem Erkalten mit Eisessig in geringem Überschuß versetzt und das dadurch abgeschiedene Glutazin nach 10 Minuten abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; es wog 2,5 g. Das restliche Material des β -Oxyamidoglutaminsäureesters soll nach Angaben von v. Pechmann und Stokes einer tiefgehenden Zersetzung anheimfallen. Dampft man aber schnell diese Mutterlaugen im Kohlensäurestrom bis auf das Gewicht von 24 g ein und läßt sodann einige Stunden lang in der Kälte ruhig stehen, so scheidet sich ein orange gefärbter

Niederschlag ab, der, vorsichtig (wegen der Gefahr des Festwerdens der übersättigten Natriumacetatlösung) abfiltriert und mit Alkohol und Äther ausgewaschen, sich bei der Analyse als das

Natriumsalz des Trioxypyridins, $C_5H_4NaO_3N + 2H_2O$, entpuppte.

0,3480 g verloren bei 130° 0,0716 g H_2O und gaben 0,1368 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $C_5H_4NaO_3N + 2H_2O$: Gefunden:

H_2O	19,46	20,87 %
Na	12,43	12,91 „

Das Salz ist krystallinisch, sandig, ursprünglich orange gefärbt, wird jedoch schnell, auch in völlig trockenem Zustand, bereits nach einigen Stunden grau. Es ist in Wasser äußerst leicht löslich, praktisch unlöslich in Alkohol, kocht man aber die Suspension auf, so nimmt das Lösungsmittel starke bläuliche Fluorescenz an, ohne übrigens nennenswerte Mengen des Salzes aufzulösen. In Eisessig ist es sehr leicht löslich. Das freie Trioxypyridin kann aus diesem Salze in ganz analoger Weise gewonnen werden, wie v. Pechmann und Stokes¹⁾ für den Übergang vom Glutazin zum Trioxypyridin angeben.

Zur genaueren Charakteristik des Trioxypyridins und dessen Natriumsalzes haben wir aus beiden dasselbe

Diacetyl-trioxypyridin, $C_5H_3O_3N(COCH_3)_2$, dargestellt. 1 g Trioxypyridin bzw. dessen Natriumsalz wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid $1\frac{1}{2}$ Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit 200 ccm Äther versetzt, aufgekocht und filtriert. Nach einigem Stehen wurde von geringen Mengen eines orangen Niederschlages abfiltriert und auf ein kleines Volumen eingeeengt. Die jetzt entstehende Abscheidung wurde durch Umkrystallisieren aus 60 prozent. Essigsäure oder Aceton, eventuell auch durch Sublimation, gereinigt.

I. 0,1706 g gaben 0,3207 g CO_2 und 0,0690 g H_2O .

0,1404 g gaben 9,4 ccm N bei $19,5^\circ$ und 727,5 mm.

II. 0,1753 g gaben 0,3276 g CO_2 und 0,0694 g H_2O .

Berechnet für

$C_5H_3O_3N$:

C	51,18
H	4,26
N	6,64

Gefunden:

I.	II.
51,26	50,97 %
4,49	4,39 „
7,31	— „

¹⁾ Ber. 19, 2702 (1886).

Das Diacetyl-trioxyppyridin krystallisiert in gelblichen Nadeln vom Schmp. 247° . Es ist leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Wasser und Äther. Aus Aceton krystallisiert es in lebhaft glänzenden Nadeln. Es läßt sich unter geringer Verkohlung sublimieren. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

Noch günstiger sind die Ausbeuten an Glutazin bzw. Trioxybenzonaphtyridin, falls die erste Phase der Verarbeitung des β -Oxyamidoglutaminsäureesters, das Erhitzen mit kohlen-saurem Natrium, nicht in offenen Gefäßen, sondern in zugeschmolzenen, mit Leuchtgas angefüllten Röhren bei 135 bis höchstens 140° im Laufe von einer Stunde ausgeführt wird. Da aber die definitive Aufklärung der Natur eines dabei entstehenden Produktes noch nicht beendet ist, verschieben wir die näheren, diesbezüglichen Angaben bis zur nächsten Mitteilung.

II. Abschnitt.

1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridin.

Auf verschiedenen Wegen kann das Trioxybenzonaphtyridin dargestellt werden, so z. B.: Man verreibt innig 5 g Glutazin mit 13 g Anthranilsäure und erhitzt im Kölbchen in einem Luftbad anfänglich $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 130° , sodann $1\frac{1}{2}$ Stunde, allmählich steigend, auf 145 — 146° , schließlich 1 Stunde lang auf 160° . Das noch heiße Reaktionsprodukt wird mit Alkohol übergossen, mit dessen Hilfe in einen größeren Kolben übergeführt, mit einigen Tropfen Eisessig versetzt und nacheinander mit 150 bzw. 100 ccm Alkohol in der Kochhitze ausgezogen. Der unlösliche Anteil wird sodann mit 120 g Wasser und 40 g konzentrierter Salzsäure versetzt, $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis nahe zum Sieden unter öfterem Durchschütteln erhitzt, an der Saugpumpe filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Nun wird der gelbe Niederschlag in 180 g kochenden Wassers suspendiert, durch Zusatz von Lauge, aus 2,7 g Kaliumhydroxyd in 20 g Wasser, aufgelöst und erkalten gelassen. Nach zweistündigem Stehen wird das ausgeschiedene Kaliumsalz abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in 230 g siedenden Wassers unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge gelöst, filtriert und siedend in 250 g kochender 20 prozent. Salzsäure ein-

gegossen. Dadurch wird ein gelber, sandiger Niederschlag ausgefällt, der abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und zur Beseitigung der Salzsäure 2 Stunden lang mit einer Lösung von 7 g Ammoniumacetat in 150 g Wasser in Suspension gekocht wird. Es wird abermals abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 7 g. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig ist der Körper gelb, metallisch glänzend und chemisch rein.

In gleicher Weise läßt sich auch die Kondensation des Trioxypyridins mit Anthranilsäure durchführen. Es wurde auch gefunden, daß diese Kondensationen äußerst glatt in neutralen wäßrigen Suspensionen oder in Eisessiglösungen in der Siedehitze verlaufen. Die derart dargestellten Produkte zeichnen sich gewöhnlich durch große Reinheit aus.

Dank der Unlöslichkeit des Trioxybenzonaphthyridins in neutralen und sauren Flüssigkeiten konnten zu seiner Darstellung auch die Mutterlaugen verwendet werden, welche beim Verarbeiten des β -Oxyamidoglutaminsäureesters nach Abscheidung des Glutazins bzw. Trioxypyridins verbleiben; dadurch wurde die Ausnutzung dieses Esters im Verlaufe unserer Arbeit nahe an das theoretisch mögliche Maximum gebracht. Zu dem Behufe zeigte es sich als besonders zweckmäßig, von der Isolierung des freien Trioxypyridins in Substanz überhaupt abzusehen und das Glutazin aus der vom Erhitzen des β -Oxyamidoglutaminsäureesters mit kohlensaurem Natrium resultierenden Lösung nicht durch Essigsäure, sondern durch berechnete Mengen Salzsäure abzuscheiden. Nachdem nach 10 Minuten langem Stehen vom Glutazin abfiltriert worden ist, wird das Filtrat mit einigen Tropfen Essigsäure und entsprechenden Mengen Anthranilsäure (beim Verarbeiten von 10 g Ester verwendet man hier 5 g Anthranilsäure) versetzt. Nach halbstündigem Kochenlassen im Kohlensäurestrom wird die Reaktionsmasse mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebracht, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen, schweren, gelben Trioxybenzonaphthyridin abgegossen, dieses letztere mit etwas Wasser aufgeköcht, filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Unterdessen wird die vom Trioxybenzonaphthyridin abgeessene Flüssigkeit mit einer weiteren Portion Anthranilsäure versetzt (ca. die Hälfte der ursprünglichen Menge, also 2,5 g) und abermals

mindestens eine Stunde lang im Kohlensäurestrom gekocht. Derart wird eine neue Abscheidung des Trioxybenzonaphtyridins gewonnen, welche, ebenso wie die erste gesammelt und gereinigt, zusammen mit jener, beim ungünstigsten Verlauf der Operationen, $\frac{1}{10}$ der zur Reaktion gebrachten Estermenge wiegt.

0,1743 g (bei 120° getr.) gaben 0,4009 g CO₂ und 0,0590 g H₂O.

0,1424 g gaben 16,2 ccm N bei 18° und 725 mm.

Berechnet für C₁₂H₈O₃N₂:

C 68,16

H 3,51

N 12,28

Gefunden:

62,73 %

3,76 „

12,47 „ .

Das 1,3,10-Trioxibenzo-2,5-naphtyridin krystallisiert in gelben, metallisch glänzenden Nadeln vom Schmp. 370°. Es ist in Wasser praktisch fast unlöslich, in Alkohol und Aceton sehr schwer löslich, in Eisessig schwer löslich. In 1 Liter kochendem Eisessig lösen sich ca. 2 g, und krystallisieren beim Erkalten ca. 1,3 g wieder aus. In Mineralsäuren ist es sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in Ammoniak und in heißer Kalilauge; schwer löst es sich in Natronlauge auf, mit der es ein gallertartiges Salz bildet. Die wäßrige Suspension des Körpers gibt erst beim Aufkochen mit Eisenchlorid einen dunklen, in Salzsäure schwer löslichen Niederschlag.

Chlorhydrat, C₁₂H₈O₃N₂.HCl + 2 H₂O. 0,8 g Trioxybenzonaphtyridin wurden in Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak gelöst, mit Wasser auf 1300 ccm aufgefüllt und mit 250 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach einstündigem Kochen wurde von Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat mit 200 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Im Verlauf von 24 Stunden schied sich in der Flüssigkeit ein voluminöser, aus Nadeln bestehender Niederschlag aus, der nach einigen Tagen grobkristallinisch wurde. Er wurde abfiltriert, mit 10proz. Salzsäure ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Das Salz ist goldgelb, enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es bei 135°, und 1 Mol. Salzsäure, welche es bei 200° völlig verliert. Auch beim Zusammentreffen mit Wasser gibt es Salzsäure ab.

0,1723 g verloren bei 135° 0,0219 g H₂O.

0,1909 g verloren bei 200° 0,0448 g H₂O + HCl u. gaben 0,0888 g AgCl.

Berechnet für C₁₂H₈O₃N₂.HCl + 2 H₂O:

H₂O 11,98

HCl 12,13

Gefunden:

12,71 11,64 %

11,83 % .

Kaliumsalz, $C_{12}H_7KO_3N_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$; wurde dargestellt durch Auflösen von 1 g Trioxybenzonaphthyridin in heißer Lauge (bereitet aus 1,1 g Kaliumhydroxyd und 100 g Wasser). Es krystallisierte beim Erkalten der Lösung in gelblichen, verästelten Nadeln, welche auf dem Filter mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen wurden.

0,3016 g verloren bei 110° 0,0614 g H_2O u. gaben 0,0794 g K_2SO_4 .

Berechnet für $C_{12}H_7KO_3N_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$: Gefunden:

H_2O	19,12	20,35 %
K	11,88	11,82 „

Das Salz nimmt während des Trocknens bei 110° schmutzig-violette Färbung an. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem leicht löslich. Wird die in der Kochhitze gesättigte Lösung plötzlich abgekühlt und mit Perhydrol versetzt, so färbt sie sich vorübergehend grün, dann gelblichrot. Während des Ansäuerns fallen neben einem roten Körper farblose Nadeln aus. Verdünnte Lösungen zeigen keinen derartigen Farbenübergang, dagegen treten diese Erscheinungen auch an bereits abgeschiedenen Krystallisationen des Salzes in alkalischen Lösungen auf. Es handelt sich hier um gewisse Oxydationsvorgänge, deren Untersuchung noch im Gange ist.

Monoacetylderivat, $C_{12}H_7O_3N_2 \cdot COCH_3$. 1 g Trioxybenzonaphthyridin, 10 g Essigsäureanhydrid und 2 g geschmolzenes essigsaures Natrium wurden am Steigrohr 10 Minuten lang gekocht, in Wasser (200 ccm) gegossen, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, in 200 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak aufgeschlämmt, aufgekocht und abfiltriert. Der unlösliche, auf dem Filter verbleibende Anteil wurde zur Analyse zweimal aus Eisessig umkrystallisiert.

0,1869 g gaben 0,4260 g CO_2 und 0,0654 g H_2O .

0,1876 g gaben 13,25 ccm N bei $16,7^\circ$ und 735 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4N_2$: Gefunden:

C	62,22	62,17 %
H	3,70	3,89 „
N	10,38	10,75 „

Das Acetylderivat bildet glänzende, gelbliche, erst unter dem Mikroskop erkennbare, dünne, rektanguläre oder quadratische Täfelchen, deren Schmelzpunkt etwas höher als der der Muttersubstanz, bei ca. 373° , liegt. Vom Trioxybenzonaph-

tyridin unterscheidet es sich durch größere Löslichkeit in Eisessig, dagegen geringere in Ammoniak; aus letzterem fällt beim Erkalten ein weißer, mikrokristallinischer Niederschlag vielleicht des entsprechenden Ammonsalzes aus.

Bezüglich der Stellung der Acetylgruppe können zurzeit nur Vermutungen geäußert werden: angesichts des Widerstandes, den die Hydroxylgruppen des Pyridinkernes der Chinolinderivate der Substitution durch Acetylreste leisten¹⁾, erscheint uns am wahrscheinlichsten, daß in diesem Falle das Acetyl den Ort 3 einnimmt.

Dibenzoylderivate, $C_{12}H_6O_3N_2(COC_6H_5)_2$. Wenngleich durch obigen Versuch die Nichtacetylierbarkeit der beiden übrigen Hydroxylgruppen keineswegs erwiesen ist, so ergibt sich daraus doch sicher, daß nur das Monoacetylderivat durch Beständigkeit ausgezeichnet ist. Es war nicht ohne Interesse, der Frage näher zu treten, ob nicht etwa, wie das bereits in einigen Fällen in der Chinolinreihe beobachtet worden ist, die Benzoylderivate beständiger und in höher substituierten Formen darstellbar wären. Die in Pyridinsuspension durchgeführte Benzoylierung entschied die Frage in bejahendem Sinne und lieferte gleichzeitig Anhaltspunkte für die Beurteilung des Problems der Tautomerie beim Trioxybenzonaphthyridin und dessen künftige Inangriffnahme.

Eine Suspension von 1 g fein gepulverten Trioxybenzonaphthyridins in 50 g Pyridin wurde portionsweise unter Kühlung und Schütteln mit 15 g Benzoylchlorid versetzt. Nach halbstündigem Stehenlassen wurde das überschüssige Benzoylchlorid unter stetem Kühlen durch Eintröpfeln von Wasser zersetzt, und, nachdem im Laufe des weiteren Verdünnens der ursprünglich ausgeschiedene krystallinische Niederschlag wieder verschwunden war, wurde weiter abwechselnd mit Ammoniak und Wasser behandelt, bis ein beständiger, in Wasser unlöslicher, cremefarbener, krystallinischer Niederschlag sich gebildet hatte. Das Gesamtvolumen der stark ammoniakalischen Flüssigkeit betrug nunmehr ca. 200 ccm. Es wurde sofort filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

¹⁾ W. La Coste u. F. Valeur, Ber. 20, 1822 (1887); J. Diamant, Mon. 16, 765 und 770 (1895); St. v. Niementowski, Ber. 38, 2047 (1905); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 45 A, 137 (1905).

Ausbeute: 2,1 g. Der Körper hat die Zusammensetzung eines Dibenzoylderivates mit 1 Mol. Krystallpyridin.

0,1739 g gaben 0,4590 g CO_2 und 0,0658 g H_2O .

0,1608 g gaben 11,3 ccm N bei 13° und 731,5 mm.

0,2016 g verloren bei 122° 0,0349 g Pyridin und gaben 0,4370 g CO_2 und 0,0570 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$:		Gefunden:
C	72,23	71,98 %
H	4,08	4,20 „
N	8,16	7,95 „
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	15,34	17,31 „ .

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$:		Gefunden:
C	71,56	71,49 %
H	3,67	3,79 „ .

Der neue Körper ist cremefarben, krystallisiert in länglichen, rektangulären, sehr dünnen, mikroskopischen Täfelchen und ist in organischen Solventien sehr leicht, in Wasser schwer löslich. Während ganz langsamen Erhitzens beim Steigen der Temperatur von 117 auf 122° zeigt er, unter gleichzeitiger Abgabe des Pyridins, einen Farbenübergang durch Fleischrot zurück zu Crèmefarbe. Beim raschen Steigen der Temperatur bis auf 130° backt der Körper zusammen und behält dauernd die rötliche Färbung. Im Röhrchen erhitzt, erweicht er stark bei 160° und schmilzt bei ca. 205° zu einer roten Flüssigkeit. Durch Zerreiben im Mörtel mit 20 prozent. Salzsäure verliert er das Krystallpyridin, nimmt Rosafarbe an und erweicht beim Schmelzen im Röhrchen wie die ursprüngliche Substanz bei 160°, schmilzt aber etwas niedriger, bei ca. 190°. Bereits in kaltem Eisessig ist er sehr leicht löslich; nach einigen Minuten scheidet eine solche kaltgesättigte Lösung eine aus mikroskopischen, sehr dünnen, rhomboedrischen Blättchen bestehende Krystallisation aus, welche (ohne vorhergehendes Erweichen bei 160°) gegen 190° sich rötet und bei 203—204° zu einer roten Flüssigkeit schmilzt. Auch in diesem Falle wurde offenbar das Krystallpyridin aus der Zusammensetzung der Molekel entfernt. Durch längeres Kochenlassen der Eisessiglösung wird ein intensiv roter Körper gebildet. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht zuerst das Pyridin und im Verlaufe des weiteren Kochens wird die Verbindung unter Rückbildung des Trioxymyristidins verseift.

Eine ganz merkwürdige Umwandlung erleidet die Substanz in kalter Benzollösung. Ähnlich wie in Eisessig ist sie auch in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslich. Nach einigen Minuten scheiden sich aus solchen Lösungen mikroskopische Nadelchen aus, welche bedeutend heller als der ursprüngliche Körper gelblichweiß sind. Dieses Produkt schmilzt zu einer roten Flüssigkeit ohne vorhergehendes Erweichen bei 235° und ist in gewöhnlichen organischen Solventien, z. B. in Alkohol, Aceton oder Benzol, schwer löslich. Bei der Verbrennung gab es auf Dibenzoyl-trioxybenzonaphtyridin gut stimmende Zahlen.

0,1717 g (bei 120° getr.) gaben 0,4509 g CO_2 und 0,0593 g H_2O .

0,1443 g gaben 8,6 ccm N bei 15° und 730,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$:

C	71,56
H	3,67
N	6,42

Gefunden:

71,62 %
3,83 „
6,72 „

Durch Auflösen in Pyridin und Ausfällen mit Wasser wird diese höher schmelzende in die niedriger schmelzende, Krystallpyridin enthaltende Modifikation zurückverwandelt.

Es existieren demnach zwei ineinander überführbare Formen des Dibenzoyl-trioxybenzonaphtyridins, welche neben sehr charakteristischen Unterschieden in der Krystallform und den Löslichkeitsverhältnissen auch gemeinschaftliche Merkmale zeigen. Es wurde z. B. festgestellt, daß die höher schmelzende Modifikation genau wie die niedrighschmelzende beim längeren Kochenlassen in Eisessiglösung einen rot gefärbten Körper bildet. Diese Erscheinungen können durch Tautomerie des Trioxybenzonaphtyridins erklärt werden; eine nähere Diskussion muß aber bei dem gegenwärtigen Stande der Versuche unterbleiben.

4-Nitrobenzol-azo-trioxybenzonaphtyridin,

In eine gekühlte Lösung von 1 g Trioxybenzonaphtyridin in 300 ccm Wasser und 4,7 g Kaliumhydroxyd wurde eine aus 0,75 g p-Nitranilin in 3,5 g konzentrierter Salzsäure und 40 g Wasser durch Zusatz der Lösung von 0,65 g (84 proz.) Kaliumnitrit in 20 ccm Wasser hergestellte Diazolösung portionsweise eingetragen, der ausgeschiedene rote Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, in ein Becherglas hinübergespült und

mit etwas Salzsäure versetzt, wodurch die rote Farbe des Körpers ins Gelbe überging. Nach dem Aufkochen wurde so viel Ammoniumacetat hinzugefügt, als zur Rückbildung der roten Farbe des Niederschlages notwendig war, worauf der Farbstoff auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse aus ca. 200 ccm Eisessig umkrystallisiert wurde.

0,0947 g gaben 15,45 ccm N bei 22,5° und 734,5 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{11}O_5N_5$:
N 18,50

Gefunden:
17,72 %.

Der Farbstoff hat mikrokristallinische Struktur, ist glänzend, gelb-bronzefarben, in verriebenem Zustande ziegelrot und schmilzt scharf bei 336° zu einer blutroten Flüssigkeit.¹⁾ Er ist in Wasser unlöslich, in Aceton und in Eisessig sehr schwer löslich; diese Lösungen sind je nach dem Sättigungsgrade gold- bis orange-gelb. Beim raschen Erkalten der Eisessiglösung fällt er in gelben, scheinbar gallertartigen Flocken aus, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen den den kristallinen Körpern eigenen Glanz zeigen; bei langsamem Erkalten scheidet er sich am Boden des Gefäßes in mikrokristallinem Zustande aus. Ähnlich ist das Verhalten des Farbstoffes gegen Nitrobenzol, in dem er in der Siedehitze leicht löslich ist; bei plötzlichem Erkalten scheidet sich eine gallertartig aussehende Masse ab, in der bald derbe, orange-gelbe Kryställchen entstehen, die allmählich auf Kosten der verschwindenden Gallerte heranwachsen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange; in verdünnten Säuren ist die Substanz unlöslich, ebenso in Ammoniak und Alkalilauge, färbt sich jedoch mit diesen letzteren Medien intensiv rot, woraus geschlossen werden darf, daß sie dabei entsprechende, in Wasser unlösliche Salze bildet.

¹⁾ Als nach Abscheidung der Hauptmasse des Farbstoffes die verbleibende Mutterlauge mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniumacetat versetzt wurde, fiel eine weitere Menge des Farbstoffes aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 330° schmolz und etwas dunkler gefärbt war als die Hauptpartie. Nachdem aber der Schmelzpunkt der homogenen Mischung beider Portionen in der Mitte, bei 333°, gefunden wurde, ist kein triftiger Grund vorhanden, an der Einheitlichkeit des Verkuppelungsproduktes zu zweifeln.

Sulfosäure des Trioxybenzonaphtyridins,
 $C_{12}H_7O_3N_2 \cdot SO_3H$.

Zur Sulfurierung wurde 1 g Trioxybenzonaphtyridin mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 140 bis 142° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in 60 ccm Wasser eingetragen, aufgeköcht, nach dem Erkalten auf dem Filter gesammelt und mit kleinen Mengen kalten Wassers gewaschen. Der Niederschlag wurde mittels 100 ccm Wasser in ein Becherglas übergespült, zur Auflösung mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, filtriert, aufgeköcht und heiß mit wenig Salzsäure von neuem ausgefällt. Der mit kaltem Wasser auf dem Filter ausgewaschene Niederschlag enthält nach dem Trocknen an der Luft 4 Mol. Krystallwasser.

0,1527 g verloren bei 120° 0,0285 g H_2O .

0,2010 g gaben 0,1302 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_6O_3N_2S + 4H_2O$:		Gefunden:
H_2O	18,93	18,66 %
S	8,89	8,42 „

Die Sulfosäure des Trioxybenzonaphtyridins krystallisiert in gold- bis braungelben Säulchen, die sich zu Büscheln oder besenartig gruppierten Aggregaten vereinigen. Ohne eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen, verkohlt die Substanz zwischen 350—390°. Sie ist in Wasser löslich, bedeutend schwerer in Alkohol, Aceton und Eisessig, dagegen sehr leicht in Ammoniak und alkalischen Laugen. Mit Eisenchlorid geben verdünnte wäßrige Lösungen dunkle Färbungen, konzentrierte Lösungen dunkle Niederschläge, die in Salzsäure löslich sind. Die Verbindung färbt Wolle dauernd gelb. Mit konzentrierter Salzsäure gibt sie ein Chlorhydrat, welches durch viel Wasser wieder in seine Bestandteile zerlegt wird.

III. Abschnitt.

A. Aufspaltung des Trioxybenzonaphtyridins mittels Salzsäure.

4-Oxychinaldin.

Das Trioxybenzonaphtyridin erleidet, im zugeschmolzenen Rohr mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,1 auf 200° erhitzt, keine Veränderung; steigert man aber die Temperatur bis auf 245°,

so erfolgt quantitativ die Aufspaltung zum 4-Oxychinaldin. Zu diesem Behufe wurde 1 g Trioxybenzonaphthyridin mit 8 g Salzsäure (spez. Gew. 1,1) in einer mit Kohlensäure gefüllten Röhre eingeschmolzen und $1\frac{1}{4}$ Stunde lang auf 245° erhitzt. Nach dem Erkalten herrschte im Rohre starker Druck. Es wurde zur Entfernung von etwas verkohlter Substanz abfiltriert und zur Trockne verdampft. Der zerriebene Rückstand wurde zur Entfernung des Salmiaks zweimal mit je 30 ccm Alkohol ausgezogen, die alkoholischen Auszüge zur Trockne abdestilliert, der feste Rückstand in 20 ccm Wasser gelöst und mit einer siedenden Lösung von 2 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser versetzt. Nun wurde von ausgeschiedenen Flocken abfiltriert, auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt und zur Krystallisation hingestellt. Die ausgeschiedenen Nadeln des Oxychinaldins wurden, mit zwei weiteren Krystallisationen vereinigt, durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Das so erhaltene rein weiße Präparat zeigte den Schmp. 229 bis 230° .

0,6032 g verloren bei 110° 0,1517 g H_2O .

0,1986 g (bei 110° getr.) gaben 0,5452 g CO_2 und 0,1022 g H_2O .

0,1387 g (bei 110° getr.) gaben 11,4 ccm N bei 15° und 735 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9ON + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O 25,35	25,15 %

Berechnet für $C_{10}H_9ON$:	Gefunden:
C 75,47	74,87 %
H 5,66	5,71 „
N 8,80	9,25 „

Die Richtigkeit der Konstitutionsauffassung unseres Aufspaltungsproduktes konnten wir dank dem glücklichen Zufall, daß in der Sammlung des einen von uns aus früheren Arbeiten über Synthesen der Chinolinderivate¹⁾ das 4-Oxychinaldin vorhanden war, durch unmittelbaren Vergleich der beiden Präparate genau prüfen. Mit Ausnahme des Unterschiedes im Krystallwassergehalte, welchen wir in unserem neuen Körper auf 3 Moleküle feststellten, während in der sehr ausgedehnten

¹⁾ St. v. Niementowski, Ber. 27, 1400 (1894); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 28, 31 (1894).

Literatur dieser Verbindung¹⁾ immer von 2 Mol. Krystallwasser die Rede ist, fanden wir in allen übrigen Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung, und bei der Schmelzpunktbestimmung der Mischung beider Präparate wurde keine Erniedrigung beobachtet; sie schmolzen, wie erwartet, scharf bei 230°.

B. Oxydation des Trioxybenzonaphthyridins mit Kaliumpermanganat.

Imid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonssäure.

Eine Mischung aus 1 g Trioxybenzonaphthyridin und 1,5 g Kaliumpermanganat wurde vorsichtig und leicht im Mörser 10 Minuten lang verrieben. Die gelbe Farbe des Ausgangsmaterials ging dabei in Gelbgrün über. Die Mischung wurde sodann mittels $\frac{1}{4}$ Liter Wasser in einen Kolben hinübergespült, aufgeköcht und filtriert. In das stark fluoreszierende gelbe Filtrat wurde sofort Kohlensäure eingeleitet, während der Manganoxydhydratniederschlag von neuem mit 200 ccm kochenden Wassers ausgelaugt und dieses Waschwasser mit der Hauptmasse des Filtrates vereinigt wurde. Das Einleiten der Kohlensäure dauerte so lange, als eine weitere Zunahme des sich ausscheidenden gelben, krystallinischen Niederschlages noch zu bemerken war. Letzterer wurde abfiltriert und getrocknet; er wog 0,27 g. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und auf etwa 100 ccm eingengt, was zur Abscheidung einer zweiten, minder reinen Fraktion des Imids führte, welche, heiß filtriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, 0,3 g wog. Die Mutterlauge wurde weiter bis auf etwa 30 ccm eingengt; bereits in der Hitze krystallisierte eine dritte, aus gelben Nadeln vom Gewicht 0,23 g bestehende Fraktion. Sie war aber keineswegs identisch mit den beiden vorhergehenden, sondern enthielt das Monoamid der Oxyacridinsäure, welches einerseits durch Hydrolyse des Imids, andererseits durch einen

¹⁾ L. Knorr, Ber. 16, 2595 (1883); 17, 540 (1884); 20, 1397 (1887); Ann. Chem. 236, 69 (1886); L. Knorr u. O. Antrick, Ber. 17, 2870 (1884); M. Conrad u. L. Limpach, Ber. 20, 944, 948 (1887); 21, 1965 (1888); M. Conrad u. Fr. Eckhardt, Ber. 22, 73 (1889); R. Camps, Ber. 32, 3230 (1899); O. Starck, Ber. 40, 3431 (1907); G. Heller, Chem. Ztg. 40, 905 (1916).

zweiten, von der Bildung des Imids unabhängigen Verlauf der Oxydation des Trioxybenzonaphtyridins entstanden sein konnte. Zu der Erkenntnis, daß das Monoamid der Oxyacidinsäure vorliegt, führte uns die Beobachtung eines charakteristischen, bei 200° liegenden Übergangspunktes (gewisse Erweichung der Substanz verbunden mit stürmischer Entwicklung von Kohlensäure), der Schmelzpunkt bei $282-283^{\circ}$, welcher bereits dem Amid der Kynurensäure zukommt, und die quantitative Bestimmung des Gewichtsverlustes von Krystallwasser und Kohlensäure bei 200° ; die bei dieser Bestimmung gefundenen Zahlen werden in einer Zusammenstellung auf S. 219 mitgeteilt. Die Abscheidung des Imids aus den alkalischen, bei der Oxydation resultierenden Lösungen wurde deswegen in zwei Fraktionen vorgenommen, weil dadurch in der ersten, durch Kohlensäure bewirkten Fällung ein sehr reines, von jedweder Beimischung des Amids der Oxyacidinsäure, welches aus alkalischen Lösungen durch so schwache Säuren wie Kohlensäure nicht ausgefällt wird, freies Material gewonnen werden konnte. Die weitere Reinigung des Imids, z. B. zur Analyse, kann nur durch Auflösen der Substanz in größeren Mengen kalten Wassers unter Zusatz von etwas Ammoniak, z. B. auf 0,27 g Imid 150 ccm Wasser und 4 Tropfen Ammoniak, und nachheriges Ausfällen mit Kohlensäure zweckmäßig durchgeführt werden.

0,1798 g gaben 0,4032 g CO_2 und 0,0512 g H_2O .

0,1440 g gaben 16,8 ccm N bei $23,4^{\circ}$ und 734,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$:		Gefunden:
C	61,68	61,16 %
H	2,80	3,16 „
N	13,08	12,61 „

Das Imid krystallisiert in mikroskopischen, goldgelben Blättchen, welche zu Rosetten oder viergliedrigen, kreuzförmigen Sternchen sich vereinigen. Es schmilzt unter Aufschäumen bei 379° . In Wasser und neutralen organischen Solventien ist es praktisch unlöslich; in Eisessig löst es sich sehr schwer, bedeutend schwerer als das Trioxybenzonaphtyridin. In Salzsäure von spez. Gewicht 1,1 ist es äußerst wenig löslich, in verdünnter Säure praktisch unlöslich. Von sehr verdünnten Alkalilaugen und von Ammoniak wird es mit starker, bläulicher Fluorescenz aufgenommen, welche im Laufe von 24 Stunden

infolge der Umwandlung des Imids zum Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure verschwindet. Wird das Imid mit Salzsäure von spez. Gewicht 1,1 im zugeschmolzenen Rohr rasch auf 240° erhitzt, so spaltet es sich zum Kynurensäureamid auf.

Das Imid kann aus dem Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure dargestellt werden.

3-Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure.

Wie bereits oben angedeutet wurde, kann durch hydrolytische Aufspaltung des Imids oder durch Oxydation des Trioxybenzonaphthyridins in schwach alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat das 3-Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure oder das Monoamid der Oxyacridinsäure dargestellt werden. Als Nebenprodukt bildet es sich auch bei der trocken eingeleiteten, in fast neutraler Lösung zu Ende geführten Oxydation des Trioxybenzonaphthyridins mit Kaliumpermanganat, bei der das Imid als Hauptprodukt auftritt.

Zur Überführung des Imids in das Amid wurden 0,3 g Imid in etwa 200 ccm Wasser und einigen Tropfen Ammoniak gelöst, filtriert und 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Nachdem die Fluoreszenz verschwunden, wurde mit Salzsäure schwach angesäuert — wodurch im Laufe von 2 Minuten minimale Abscheidung eines flockigen Niederschlages, der schnell abfiltriert wurde, erfolgte — und das Filtrat weiter mit mehr Salzsäure versetzt. Bald begann die Bildung eines weißen, krystallinischen Niederschlages, welcher nach 2 Stunden auf dem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet wurde; er wog 0,23 g. Die Substanz enthielt kein Krystallwasser.

Zur Darstellung des Amids direkt aus Trioxybenzonaphthyridin wurden 0,5 g dieser Verbindung in 30 ccm 0,1 n-Kalilauge heiß gelöst, mit 120 ccm Wasser verdünnt und nach dem Erkalten tropfenweise unter fortwährendem Turbinieren im Laufe von 2 Stunden mit einer aus 0,75 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser bereiteten Lösung versetzt. Hierauf wurde aufgeköcht, filtriert, der Manganoxyhydratniederschlag mit 100 ccm siedenden Wassers erschöpft, das hier gewonnene Wasch-

wasser auf 10 ccm eingeengt und mit dem Hauptfiltrate vereinigt. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, nach 5 Minuten von kleinen Mengen einer flockigen Abscheidung filtriert und hierauf mit einer größeren Menge Salzsäure versetzt. Nach 24 Stunden wurde der blaßgelbe, krystallinische Niederschlag des Amids abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; er wog 0,38 g. Bereits dieses Rohprodukt wurde mit günstigem Ergebnis auf seine Identität mit auf anderen Wegen dargestelltem Amid durch Bestimmung des Kohlensäureverlustes beim Erhitzen auf 200° kontrolliert. Eine weitgehende Reinigung des hier gewonnenen Amids der Oxyacidinsäure ist durch fraktionierte Fällung seiner ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure durchführbar. Dieses Präparat war ebenfalls krystallwasserfrei; wie dagegen bereits anlässlich der Beschreibung des Imids der Oxyacidinsäure angedeutet wurde, enthielt jenes Amid, welches dort aus stark konzentrierten Mutterlaugen in derben, gelblichen Nadeln krystallisierte, 1 Molekül Krystallwasser. Der Gewichtsverlust wird auf S. 219 angegeben.

0,1801 g gaben 0,3701 g CO_2 und 0,0610 g H_2O .

0,1521 g gaben 16,8 ccm N bei $23,4^{\circ}$ und 734,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$:

C 56,90

H 3,44

N 12,07

Gefunden:

56,04 %

3,76 „

11,42 „ .

Das Amid der Oxychinolindicarbonsäure krystallisiert wasserfrei in sehr in die Länge gezogenen Lamellen, krystallwasserhaltig in dicklichen, strahlig von einem Zentrum ausgehenden Nadeln. Beim Erhitzen im Röhrchen verliert es bei 200° Kohlensäure, was bei sehr reinen Substanzproben an minimalen Verschiebungen der Lage der Partikelchen, bei etwas verunreinigten Substanzproben am Erweichen und schwachem Schäumen des Materials kaum zu erkennen ist. Das Amid der Oxychinolindicarbonsäure geht dabei in das Kynurensäureamid über, welches bei weiterem Erhitzen bei 283° schmilzt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aceton schwer löslich, etwas leichter löslich in Eisessig; kocht man letztere Lösung längere Zeit, so wird es unter Verlust von Kohlensäure ebenfalls in das Kynurensäureamid übergeführt. Es besitzt stark saure

Eigenschaften, ist leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren.

Durch konzentrierte Schwefelsäure kann es unter Abspaltung einer Molekel Wasser und Schließung des fünfgliedrigen Ringes zum Imid der Oxyacidinsäure kondensiert werden. Zu diesem Behufe wurde 1 Teil Amid mit 20 Teilen konzentrierter Schwefelsäure $3\frac{1}{2}$ Stunden lang bei langsamer Temperatursteigerung von 100 auf 130° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in 100 Teile Wasser eingetragen, der ausgeschiedene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und nachher mit 100 Teilen 50 prozent. Essigsäure ausgewaschen, hierauf in 50 Teilen Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung mit Kohlensäure ausgefällt. Die so dargestellte Substanz besitzt krystallinisches Gefüge, zeichnet sich durch starken Glanz, scharfen Schmelzpunkt bei 379° aus und besitzt auch alle anderen Eigenschaften des reinen Imids der Oxyacidinsäure.

Wahrscheinlich wirkt Phosphorpentachlorid auf das Amid der Oxyacidinsäure in demselben Sinne. Es resultiert ein in alkalischen Lösungen intensiv fluorescierender Körper, dessen Fluorescenz nach einigem Stehen verschwindet; wir haben es hier also mit dem Imid selbst oder einem Chlorderivat desselben zu tun.

Kynurensäureamid.

Das Monoamid der Oxyacidinsäure geht bei 200° unter Verlust von Kohlensäure in das Amid der 4-Oxychinolin-3-carbonsäure (Kynurensäureamid) über. Diese Umwandlung wurde durch Bestimmung der Gewichtsverluste sowohl an dem krystallwasserhaltigen als auch an dem krystallwasserfreien Präparat kontrolliert. Zu diesem Zweck wurde das Amid in trockenem Luftstrom im Rohr erhitzt, das entweichende Wasser im Chlorcalciumrohr und die entstehende Kohlensäure im Kalipparat absorbiert.

0,1362 g (wasserhaltig) gaben 0,0113 g H_2O und 0,0227 g CO_2 .

0,0107 g (wasserfrei) gaben 0,00203 g CO_2 .

0,1029 g (wasserfrei) gaben 0,0203 g CO_2 .

Berechnet für $C_{11}H_5O_4N_2 + H_2O$:

H_2O 7,20

Berechnet für $C_{11}H_5O_4N_2$:

CO_2 18,96

Gefunden:

8,29 %.

Gefunden:

18,17 18,96 19,72 %.

Das Amid der Kynurensäure wurde auch durch Kochenlassen der eisessigsauren Lösung des Amids der Oxyacridinsäure dargestellt: 0,9 g rohen Amids wurden mit 50 g Eisessig 2 Stunden lang gekocht, wobei besonders im Anfang deutliches Schäumen durch Entwicklung von Kohlensäure bemerkbar war; gleichzeitig ging das Amid allmählich in Lösung. Im Laufe von 24 Stunden krystallisierten aus dieser Lösung lebhaft glänzende, oktaederähnliche Krystalle, welche mechanisch von geringen Mengen schlammartiger Verunreinigung (wahrscheinlich Imid) getrennt und zur Analyse durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt wurden. Diejenigen Partien des Materials, welche aus Eisessig umkrystallisiert wurden, enthielten 1 Molekül Krystalleisessig (Sbst. I); solche, die durch Umkrystallisieren aus großen Mengen Wasser, sodann aus verdünnter Salzsäure und schließlich aus 40 prozent. Essigsäure gereinigt wurden, enthielten 1 Molekül Krystallwasser (Sbst. II).

0,2595 g Sbst. I verloren bei 125° 0,0677 g $C_2H_4O_2$ und gaben bei der Verbrennung 0,4482 g CO_2 und 0,0765 g H_2O .

0,2006 g Sbst. II verloren bei 130° 0,0319 g H_2O und gaben bei der Verbrennung 0,3956 g CO_2 und 0,0695 g H_2O .

0,1806 g Sbst. II verloren bei 130° 0,0291 g H_2O und gaben bei der Verbrennung 19,6 ccm N bei 15° und 722 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2 + C_2H_4O_2$:	Gefunden:
$C_2H_4O_2$ 24,19	26,09 %.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O 16,07	15,90 16,11 %.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2$:	Gefunden:
C 63,83	63,73 63,95 %
H 4,25	4,43 4,57 „
N 14,89	14,31 — „

Das Kynurensäureamid krystallisiert aus Eisessig in lebhaft glänzenden, ausgezeichnet ausgebildeten, den regulären Oktaedern ähnlichen Formen, aus Wasser oder verdünnten Säuren in sehr feinen Nadeln, die sich zu weißen, filzartigen Massen zusammenballen, aus sehr verdünnten Ammoniaklösungen in losen, weißen Nadeln. Es schmilzt unter teilweiser, schwacher Zersetzung bei 283°. Es ist in Wasser, Alkohol und Aceton schwer, in Eisessig etwas leichter löslich.

Kynurensäure.

Das Amid der 4-Oxychinolin-3-carbonsäure wurde auf drei verschiedenen Wegen in Kynurensäure übergeführt, nämlich: durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr, durch längeres Kochenlassen mit Salzsäure unter Rückfluß und durch Einwirkung von Nitriten auf saure Lösungen des Amids. Angesichts der geringen Beständigkeit der Kynurensäure wegen der leicht erfolgenden Abspaltung von Kohlensäure ist die Isolierung der Kynurensäure nach dem ersten Verfahren am schwierigsten. Bei unbedeutender Verlängerung der Erhitzungsdauer des Rohres oder Steigerung der Temperatur über das zulässige Maximum von 142° entsteht an Stelle der Kynurensäure das 4-Oxychinolin oder Kynurin. Der Versuch gelingt gewöhnlich, falls in ein Rohr von etwa 25 ccm Inhalt 0,1 g Amid mit 14 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 8 Tropfen Wasser eingeschmolzen und 3 Stunden lang auf 142° erhitzt werden. Der Inhalt des Rohres gibt nach dem Verdünnen mit Wasser Nadeln, welche, aus 40 prozent. Essigsäure umkrystallisiert, scharf bei $263\text{--}264^{\circ}$ unter starkem Aufschäumen schmelzen.

Bedeutend sicherer gelangt man zur Kynurensäure durch Verseifung des Amids unter gewöhnlichem Luftdruck: z. B. werden 0,1 g Amid mit 15 g Salzsäure vom spez. Gewicht 1,1 unter Rückfluß 5 Stunden lang gekocht. Die Flüssigkeit wird sodann auf etwa 5 ccm eingedampft, mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen verdünnt, die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, in 5 ccm Wasser unter Zusatz von 2 Tropfen Ammoniak suspendiert, von Ungelöstem abfiltriert, das Filtrat aufgekocht und mit 1 g Eisessig versetzt. Im Laufe des Erkaltes krystallisiert Kynurensäure aus in lebhaft silberglänzenden Nadeln.

Die Kynurensäure wurde auch dargestellt durch Auflösen des Amids in viel überschüssiger kalter Schwefelsäure und Versetzen dieser Lösung mit kleinen Kryställchen von Natrium- oder Kaliumnitrit. Das Reaktionsprodukt wurde ins Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Nadeln auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in gleicher Weise, wie oben

angegeben, durch Überführen in das Ammoniumsalz und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt.

Die von uns nach obigen Verfahren mehrmals dargestellte Kynurensäure besaß sämtliche für diese Verbindung in der Literatur angegebene Eigenschaften.

Kynurin.

Durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Kynurensäure, gleichwie aus dem Kynurensäureamid, dem Amid der Oxy-acridinsäure, entsteht Kynurin. Es wurde z. B. das Amid mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,1 auf 200° 3 Stunden lang im Rohr erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter Druck infolge der gebildeten Kohlensäure. Der Inhalt wurde zur Trockne gebracht, in Wasser gelöst, filtriert und in der Hitze mit Natriumcarbonat so weit neutralisiert, daß beim Einengen der Flüssigkeit auf Zusatz weiterer Sodalösung kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken war. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aceton ausgezogen. Nach Abdestillieren des Acetons wurde der Rückstand aus kleinen Mengen Alkohol umkrystallisiert. Das Kynurin schied sich in weißen Nadeln vom Schmp. 200—201° aus und gab mit Eisenchlorid in wäßriger Lösung eine blutrote Färbung.

Kynursäure.

In eine heiße wäßrige Lösung von 2 g Trioxybenzonnaphthyridin in 120 ccm 0,1 n-Kalilauge und 180 ccm Wasser wurde unter fortwährendem Turbinieren eine Lösung von 12 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser eingetropft. Hierauf wurde $\frac{3}{4}$ Stunden lang gekocht, unverbrauchtes Permanganat mit einigen Tropfen Alkohol entfernt und filtriert. Der Mangansuperoxyhydrat-Niederschlag wurde mit $\frac{1}{2}$ Liter Wasser ausgekocht, das Filtrat mit dem Hauptfiltrat vereinigt und zusammen auf etwa 300 ccm eingeengt. Nach Ansäuern mit 5 g Eisessig wurde durch eine Lösung von 4 g Bleiacetat in 30 ccm Wasser das Bleisalz ausgefällt, nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen, mittels 150 ccm Wasser in einen Kolben übergespült und in der Hitze mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Sodann wurde vom Schwefelblei

heiß filtriert, das gelbe Filtrat rasch auf ein Volumen von 70 ccm eingengt und abgekühlt. Der ausgeschiedene Niederschlag (0,52 g) wurde durch Auflösen in siedendem Wasser und nachheriges Hinzufügen von Salzsäure gereinigt; er krystallisierte beim Erkalten in glänzenden Nadeln, welche, auf dem Filter gesammelt, mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen und getrocknet, beim langsamen Erhitzen unter plötzlichem Aufschäumen bei 206° schmolzen.

0,1646 g verloren bei 130° 0,0135 g H₂O und gaben 0,2873 g CO₂ und 0,0478 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₇ O ₅ N + H ₂ O:	Gefunden:
H ₂ O 7,92	8,20 %
Berechnet für C ₉ H ₇ O ₅ N:	Gefunden:
C 51,67	51,86 %
H 3,34	3,51 „ .

Die Zusammensetzung der so von uns dargestellten Verbindung entsprach demnach der der Oxalylanthranilsäure. Mit dieser Auffassung stand auch die Überführung der Verbindung in Anthranilsäure und schließlich in Anilin im Einklang. Als nämlich bei den ersten Versuchen zur Reinigung die Substanz etwas länger mit Salzsäure gekocht und die Lösung eingedampft wurde, wurden weiße, bei 191° schmelzende Nadeln erhalten, welche durch unmittelbaren Vergleich mit auf anderem Wege dargestellter Substanz als chlorwasserstoffsäures Salz der Anthranilsäure erkannt wurden. Dieses wurde endlich noch einerseits durch Destillieren mit Kalk in Anilin, andererseits mittels Natriumacetat in freie Anthranilsäure übergeführt. Indessen ließen uns bezüglich der Richtigkeit der Auffassung unserer Verbindung als Oxalylanthranilsäure die zahlreichen sich widerstreitenden Angaben der Literatur im Zweifel.

Die Säure wurde zum ersten Male von P. Friedländer und H. Ostermaier¹⁾ durch Oxydation des Carbostyrils in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat neben Isatin erhalten und als Carbostyrilsäure bezeichnet. Sie gaben als Schmelzp. 200° unter Aufschäumen und vollständiger Zersetzung an.

Bald nachher beschrieben den Körper in gleicher Weise L. Hoffmann und W. Königs²⁾, welche ihn durch Oxydation

¹⁾ Ber. 15, 332 (1882).

²⁾ Ber. 16, 734 (1883).

des Acetyltetrahydrochinolins mit Kaliumpermanganat in der Kälte erhielten.

Gleichzeitig oxydierte M. Kretschy¹⁾ die Kynurensäure und das Kynurin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und erhielt dabei eine Verbindung, die er Kynursäure benannte, und die er anfänglich als verschieden von der Carbo-styrilsäure ansah, jedoch bereits in der nächstfolgenden Abhandlung als damit identisch erklärte. M. Kretschy hat die Kynursäure sehr ausführlich charakterisiert; er verglich sie mit einem aus Anthranilsäure und Oxalsäure synthetisch dargestellten Präparate, gab als Schmelzpunkt mit Aufschäumen und Bildung eines minimalen Sublimates 188—189° an und als charakteristische Farbenreaktion die schwach karminrote Färbung, welche beim Versetzen der verdünnten wäßrigen Lösung der Säure mit Eisenchlorid auftritt.

Zwei Jahre später erhielten die Oxalylanthranilsäure Ad. Claus und Fr. Collischonn²⁾ beim Oxydieren des 4-Bromchinolins mit Kaliumpermanganat neben der Bromchinolinsäure und gaben für die erstere Verbindung den Schmelzpunkt mit Aufschäumen zu 210° an.

Endlich befaßte sich S. Gärtner³⁾ mit einem Phenylhydrazinderivate der von dem einen von uns und von B. Orzechowski⁴⁾ dargestellten Trichloräthylidenanthranilsäure, aus welchem durch Oxydation in schwach alkalischer Lösung die Oxalylanthranilsäure dargestellt wurde. Den Schmelzpunkt der Säure bestimmte S. Gärtner zu 210° unter stürmischer Zersetzung.

Die Angaben des Schmelzpunktes der Oxalylanthranilsäure, einer überaus einfachen Verbindung und wenigstens gegenwärtig, wo die Anthranilsäure ein Zwischenprodukt der chemischen Großindustrie ist, auch eines der am leichtesten zugänglichen Körper, erstrecken sich somit auf ein Intervall der Temperatur von 188—210°. Nachdem auch die von M. Kretschy angegebene Farbenreaktion mit Eisenchlorid an unserem Präparat nur schwach hervortrat, schien uns ein unmittelbarer

¹⁾ Mon. 4, 156 (1883); 5, 16 (1884).

²⁾ Ber. 19, 2767 (1886).

³⁾ Ann. Chem. 332, 241 (1904).

⁴⁾ St. v. Niementowski und B. Orzechowski, Ber. 28, 2812 (1895); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 30, 222 (1895).

Vergleich mit aus Oxalsäure und Anthranilsäure synthetisiertem Produkt unbedingt notwendig; dabei wurde die völlige Übereinstimmung aller Eigenschaften der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Körper festgestellt.

Durch Einwirkung größerer Mengen Kaliumpermanganat auf alkalische Lösungen des Trioxybenzonaphtyridins wird also der ganze Naphtyridinkomplex verbrannt. Die Reaktion verläuft mithin in gleichem Sinne, wie dies bereits aus zahlreichen an verschiedenen heterocyklischen Verbindungen beobachteten Beispielen vorauszusehen war: Die stickstoffhaltigen Ringe fallen der oxydativen Aufspaltung unter Bildung von Derivaten der Anthranilsäure anheim. Außer den bereits angeführten Beispielen der Bildung der Oxalylanthranilsäure aus verschiedenen Chinolinderivaten erwähnen wir hier noch auf Grund älterer Literaturangaben die Bildung der Acetylanthranilsäure aus Methylketol¹⁾ und aus Chinaldin²⁾, der Benzoylanthranilsäure aus 2-Phenylchinolin³⁾ und der Äthyloxalylanthranilsäure aus dem Indoxylsäureester.⁴⁾

IV. Abschnitt.

4-Oxy-3-bromchinolin-2-carbonsäure.

Die Einwirkung von Kaliumhypobromit auf das 3-Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure ergab bei anormalem Verlauf der Reaktion an Stelle der erwarteten 4-Oxy-3-aminochinolin-2-carbonsäure eine bromhaltige Verbindung, die 4-Oxy-3-bromchinolin-2-carbonsäure (4-Oxy-3-bromchinaldinsäure).

Eine Lösung von 1,2 g Brom und 2,4 g Kaliumhydroxyd in 75 ccm Wasser wurde portionsweise unter energischem Rühren auf 1,8 g Amid gegossen. Die Flüssigkeit wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, die klare, heiße Lösung mit Salzsäure versetzt und der ausgeschiedene, aus gelben Nadeln bestehende Niederschlag aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die Mutterlaugen dieser Krystallisation gaben beim Ansäuern

¹⁾ O. R. Jackson, Ber. 14, 885 (1881).

²⁾ O. Doebner u. W. v. Miller, Ber. 15, 3077 (1882).

³⁾ Dieselben, Ber. 19, 1196 (1886).

⁴⁾ Ad. Baeyer, Ber. 15, 778 (1882).

mit Salzsäure weitere Ausscheidungen sehr reiner Substanz. Die Ausbeute betrug 96% der Theorie.

0,1052 g verloren bei 200° 0,0077 g H₂O und 0,0158 g CO₂.
0,1478 g gaben 6,7 ccm N bei 16° und 725 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₆ O ₃ NBr + H ₂ O:		Gefunden:
H ₂ O	6,29	7,32 %
CO ₂	15,38	15,02 „
N	4,87	4,90 „

4-Oxy-3-bromchinolin-2-carbonsäure ist mäßig löslich in Wasser, Aceton und Eisessig, sehr leicht in Alkohol, sehr schwer in Benzol. Die Säure krystallisiert aus heißem Wasser in gelblichweißen, glänzenden Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches bei ca. 120° entweicht; höher erhitzt, verliert sie bei 200° Kohlensäure und schmilzt bereits als rohes Bromkynurin bei 265°. Der charakteristische Übergangspunkt von 200°, bei welchem dieser Körper Kohlensäure verliert, liegt gerade so hoch, als der analoge Übergangspunkt des 3-Amids der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure. Diese eigentümliche Beziehung könnte man folgendermaßen präzisieren: Die Haftfestigkeit des Carboxyls im Pyridinkerne wird durch die in der ortho-Stellung befindliche Carbamidgruppe oder das Bromatom in gleichem Maße beeinflusst.

4-Oxy-3-bromchinolin.

Zur Darstellung des 4-Oxy-3-bromchinolins wurde die oben beschriebene 4-Oxy-3-bromchinaldinsäure eine Stunde lang zur völligen Abspaltung der Kohlensäure auf 200° erhitzt und die zurückbleibende Masse des rohen Bromkynurins zur Analyse viermal aus Eisessig umkrystallisiert.

0,1987 g gaben 0,1619 g AgBr.

Berechnet für C ₉ H ₅ ONBr:		Gefunden:
Br	35,71	34,67 %

Das 4-Oxy-3-bromchinolin krystallisiert in cremefarbenen Blättchen von rektangulärem Habitus, die sich zu kugeligen Aggregaten vereinigen. Es schmilzt bei 282° und ist in Eisessig sehr leicht löslich, in Alkohol und Aceton leicht, in Wasser aber sehr schwer löslich. Seine wäßrige Lösung färbt sich

in der Hitze mit Eisenchlorid gelblichrot. In Alkalien ist es leicht löslich, schwer dagegen in Ammoniak. Mit Salzsäure bildet es ein Chlorhydrat, welches durch Wasser in seine Bestandteile zerfällt.

Dieselbe Verbindung wurde auch durch Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Kynurensäureamid dargestellt.

Lwów, Techn. Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile;

von

O. Hesse.

(Fünfzehnte Mitteilung.)

Evernia furfuracea (L.) *olivetorina* Zopf.

Die in diesem Journal [2] 83, 47 (1911) angedeutete Untersuchung dieser Evernie lege ich im folgenden nieder. Die hierzu dienende Flechte (ca. 800 g) verdanke ich Herrn John, Stuttgart, der sie in Höhen von 1900—2000 m auf Arven am Cavloccio-See (Oberengadin) und bei Cresta (Graubünden) sammelte. Diese Flechte wurde ohne vorherige Zerkleinerung in bekannter Weise mit Äther extrahiert und die nunmehrige Ätherlösung durch Destillation auf ein geringes Volumen gebracht, wobei sich das vorhandene Atranorin in der Hauptsache abschied. Die von dieser Abscheidung getrennte Lösung wurde sodann mit so viel Äther verdünnt, daß sie mit einer mäßig verdünnten wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gut durchgeschüttelt werden konnte. Bei dieser Behandlung bildete sich zwischen der Äther- und Kaliumbicarbonatlösung eine dunkelbraune Schicht, welche nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte, während sich aus der Kaliumbicarbonatlösung eine reichliche Krystallisation abschied. Beide Krystallisationen wurden zusammen aus wenig heißem Wasser umgelöst, die