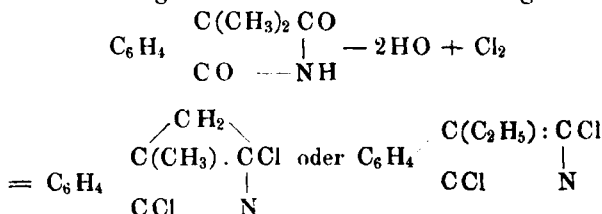


	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	4.74	4.53 pCt.
Pt ¹⁾	26.83	27.12 „

Das vorher erwähnte Chromat ist offenbar nach der Formel $(C_{11}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$ zusammengesetzt, da es beim Glühen 29.35 statt der berechneten 28.57 pCt. Chromoxyd hinterliess. Die Base bildet ein schwerlösliches, krystallisirtes Pikrat.

Die Frage nach der Constitution der vorliegenden Base, welche ihrer Bruttoformel nach als Aethylisochinolin erscheint, wird sich voraussichtlich am besten durch das Studium ihrer Oxydationsproducte beantworten lassen: sie würde beantwortet sein, wenn die Constitution des eingangs beschriebenen Dichlorproductes $C_{11}H_9NCl_2$ bekannt wäre; nun können aber für letzteres, da es aus dem Dimethylhomophthalimid durch Austritt von O_2H_2 und Eintritt von Cl_2 entsteht, mit anscheinend gleichem Rechte zwei Formeln aufgestellt werden:



Die Entstehung einer Verbindung der zweiten Formel (Aethyldichlorisochinolin) würde sich also durch die Annahme erklären, dass der Complex Isopropyliden $[C(CH_3)_2]$ in den Complex Propyliden $(:CH \cdot C_2H_5)$ übergegangen ist.

254. August Bernthsen und Hans Mettegag: Ueber einige Reactionen der Chinolinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Institut von A. Bernthsen in Heidelberg.)

(Eingegangen am 12. April.)

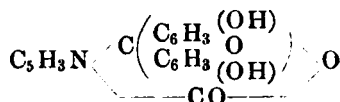
Die nahe Beziehung zwischen der Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, und der Chinolinsäure, $C_5H_3N(CO_2H)_2$, legte den Gedanken nahe, zu untersuchen, wie weit die durch die Constitution dieser Verbindungen als Orthodicarbonsäuren gegebene Analogie sich experimentell verfolgen lasse.

¹⁾ Auf wasserfreies Salz berechnet.

Wir haben uns daher zunächst bemüht, ein Anhydrid der Chinolinsäure darzustellen. Dies gelingt leicht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die freie Chinolinsäure. Es ist eine wohl charakterisirte, in Prismen vom Schmelzpunkt 134.5° krystallisirende Verbindung, deren Analyse die Formel $C_3H_3N < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O$ ergibt.

Dies Chinolinsäureanhydrid ist alsdann wesentlich nach zwei Richtungen hin näher untersucht worden, nämlich einerseits auf seine Fähigkeit zur Bildung eines fluoresceinartigen Products, andererseits auf sein Verhalten gegen Benzol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid.

Erhitzt man Chinolinsäureanhydrid mit Resorcin, so lässt sich thatsächlich die Bildung eines Fluoresceins constatiren. Dasselbe ist natürlich stickstoffhaltig; seine Analyse gab zur Formel



stimmende Resultate. Man wird diese Verbindung vielleicht zweckmässig als »Fluorazein« bezeichnen. Sie gleicht dem gewöhnlichen Fluorescein in den meisten Beziehungen und lässt sich wie dieses in einen bromhaltigen, eosinähnlichen Farbstoff verwandeln.

Durch Einwirkung von Chinolinsäureanhydrid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid vollzieht sich eine der Bildung der *o*-Benzoylbenzoësäure aus Benzol und Phtalsäureanhydrid völlig entsprechende Reaction.

Die entstehende neue Säure ist, wie die Analysen zeigen, eine Benzoylpyridincarbonsäure, $C_3H_3N < \begin{smallmatrix} CO \\ CO_2H \end{smallmatrix} . C_6H_5$, und zwar die β -Benzoylpicolinsäure (s. unten). Sie schmilzt bei 147° und besitzt, wie zu erwarten stand, sowohl basischen wie sauren Charakter. In heissem Wasser ist sie sehr leicht, auch in kaltem ziemlich leicht löslich. Sie krystallisirt in hübschen Prismen.

Die Hoffnung, durch Condensation aus dieser Benzoylpicolinsäure zu einem stickstoffhaltigen Analogon des Anthrachinons zu gelangen (wie man Anthrachinon selbst aus *o*-Benzoylbenzoësäure darstellen kann), ist nicht verwirklicht worden. Man erhält zwar in geringfügiger Menge eine Verbindung, welche der Voraussetzung wohl entsprechen könnte (Schmelzpunkt 269°), aber ihre Menge ist zur Untersuchung unzureichend; es überwiegt bei Weitem eine andersartige Zersetzung.

Beim Erhitzen der Benzoylpicolinsäure tritt Kohlensäureabspaltung ein, und es entsteht ein basisches Oel, das Phenylpyridylketon, $C_6H_5 . CO . C_5H_4N$. Dasselbe siedet bei 307° (uncorr.) und giebt u. A.

schön krystallisirende Platin- und Quecksilberchloriddoppelverbindungen. Die Analyse der ersteren ergibt die Formel $2\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Das Keton reagirt mit Phenylhydrazin; die entstehende Verbindung besitzt den Schmelzpunkt 143.5^0 . Durch Oxydation des Phenylpyridylketons entsteht Nicotinsäure. Hieraus folgt die oben für die Benzoylpyridincarbonsäure angenommene Constitution.

Ausführlichere Mittheilung wird vorbehalten.

Heidelberg, 8. April 1887.

255. Sergius Reformatsky: Neue Synthese zweiatomiger einbasischer Säuren aus den Ketonen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laborat. von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

(Eingegangen am 12. April.)

Auf Prof. A. Saytzeff's Vorschlag unternahm ich schon vor längerer Zeit eine Untersuchung der Reaction von Zink und Propyljodid auf Monochloressigsäureäthylester. Als Product dieser Reaction erhielt ich eine sauerstoffhaltige, neutrale, ungesättigte Substanz, die sich unzersetzt nicht destilliren lässt. In Wasser ist dieselbe unlöslich und in dem Grade beständig, dass selbst beim Erwärmen mit Alkalien und Säuren keine Zersetzung eintritt. Mit Essigsäureanhydrid giebt sie keine alkoholische Reaction. Auf Grund der Analysen dieser Substanz war zu vermuthen, dass die Entstehung derselben nicht nur durch die einfache Einwirkung von Zink und Propyljodid auf Monochloressigsäureäthylester, sondern auch durch die Reaction des letzteren auf sich selbst in Gegenwart von Zink hervorgerufen wird.

Diese Ansicht über den Gang der Reaction veranlasste mich, in Gemeinschaft mit Hrn. Stud. Sorkow die Einwirkung des Monochloressigsäureäthylester in Gegenwart von Zink auf die einfachsten sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen einer Prüfung zu unterwerfen; es galt zu erfahren, ob zwischen dieser Einwirkung und derjenigen von Propyljodid und Zink auf die besagten Verbindungen eine Analogie stattfindet.

Die von uns gemachte Voraussetzung fand wenigstens bei der Reaction auf Aceton ihre volle Bestätigung. Bei der Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester und Zink oder von Jodessigsäureäthylester (der den Vorzug verdient) und Zink auf dieses erhielten wir