

Die erhaltenen Analysenzahlen lassen nicht mit Sicherheit entscheiden, ob in dem Chlorhydrat ein Körper der Formel $C_{16}H_{10}N_4O_4 \cdot 2HCl$ oder $C_{16}H_8N_4O_4 \cdot 2HCl$ vorliegt, mit anderen Worten, ob aus je einer Molekel Dioxychinopyrin ein oder zwei Wasserstoffatome wegoxydirt worden sind.

0.1502 g Sbst.: 0.2593 g CO_2 , 0.0463 g H_2O . — 0.2278 g Sbst.: 0.1672 g $AgCl$.

$C_{16}H_8N_4O_4 \cdot 2HCl$. Ber. C 48.86, H 2.55, Cl 18.07.

$C_{16}H_{10}N_4O_4 \cdot 2HCl$. Ber. » 48.61, » 3.04, » 17.97.

Gef. » 47.08, » 3.43, » 18.15.

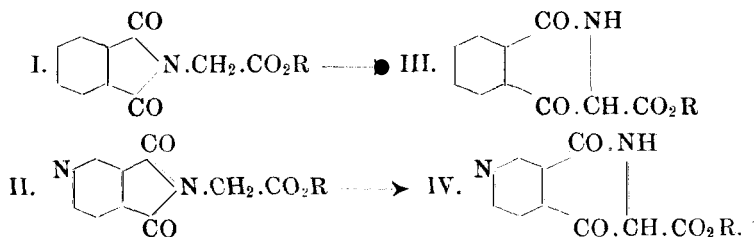
Der gefundene Wasserstoffgehalt spricht allerdings mehr für die wasserstoffreichere Formel, wie auch von Gabriel und Colman¹⁾ für das aus Cinchomeronsäure erhaltene analoge Product Zahlen gefunden worden sind, die besser auf die wasserstoffreichere Verbindung stimmen. Die Schwierigkeit, das nöthige Material zu beschaffen, hat mich leider verhindert, eine unzweideutige Entscheidung zwischen den Formeln herbeizuführen.

321. Bruno Fels: Abkömmlinge der Cinchomeronsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. Mai 1904.)

Dass die Cinchomeronsäure als eine Ortho-Dicarbonsäure in ihren Reactionen der bekanntesten Ortho-Dicarbonsäure, d. i. Phtalsäure, folgt, haben u. A. letzthin S. Gabriel und J. Colman²⁾ constatirt, indem sie zeigten, dass Cinchomeronylglycinester (II) gleich dem Phtalylglycinester (I) durch Natriumalkylat in ein bicyclisches Gebilde Dioxycopyrincarbonester (IV), welcher dem Dioxysisochinolincarbonester (III) entspricht, umgelagert wird:

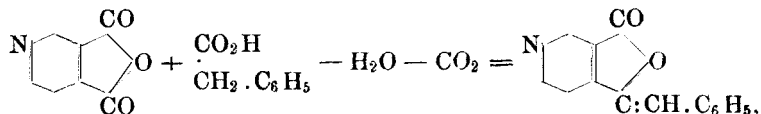


¹⁾ Diese Berichte **35**, 1366 [1902].

²⁾ Diese Berichte **35**, 1358, 2831 [1902].

Hr. Prof. Gabriel veranlasste mich nun zu prüfen, ob Cinchomersäureanhydrid analog dem Phtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure condensirt werden kann.

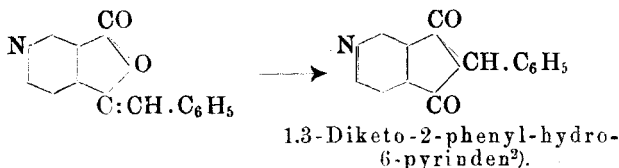
In der That gelang es mir, die beiden Componenten unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure gemäss der Gleichung



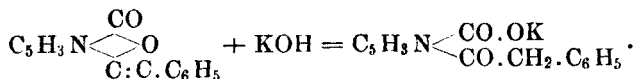
zu einer Verbindung zu vereinigen, welche Benzalmerid (abgekürzt für Benzal-cinchomerid) genannt werden möge und dem Benzal-

phtalid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C:CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, in Formel und Verhalten entspricht.

Gleich Letzterem¹⁾ wird es durch Natriummethylat isomerisirt und zwar wie folgt:



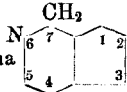
Fixes Alkali führte das Benzalmerid unter Aufnahme einer Molekel Wasser über in die 4-Phenacetyl-pyridin-3-carbonsäure:



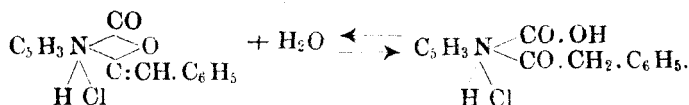
Leitete man in die absolut-alkoholische Lösung dieser Säure, um sie zu verestern, einen Strom trockner Salzsäure, so resultirte nicht der zu erwartende Aethylester, sondern das salzsaure Salz des Benzalmerids. Intermediär mag freilich Bildung des Esters stattgefunden haben, der dann aber unter Verlust einer Molekel Alkohol in das Chlorhydrat des Ausgangsmaterials übergeht.

Die weitere Prüfung ergab, dass das Chlorhydrat des Benzalmerids beim Kochen mit Wasser unter Wasseraufnahme zum Theil in das Salz der Phenacetylpyridincarbonensäure übergegangen ist.

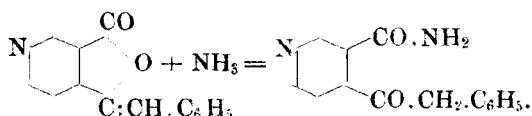
¹⁾ Diese Berichte 26, 956, 2576 [1893]; s. a. ebenda 34, 3753 [1901].

²⁾ Die Stellungsbezeichnung erfolgt nach dem Schema  (Pyridin).

Ein reciprokes Verhalten zeigte unter gleichen Verhältnissen das salzsaure Salz der durch Wasseranlagerung aus dem Benzalmerid hervorgegangenen Carbonsäure, insofern aus ihr ein gleiches Gemisch entsteht. Die freien Verbindungen zeigten dagegen beim Kochen mit Wasser keine derartige Labilität:



Durch Digestion des Benzalmerids mit alkoholischem Ammoniak unter Druck liess sich 4-Phenacetyl-pyridin-3-carbonsäureamid bereiten:

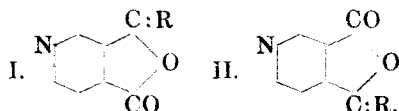


Das Amid kann durch Wasserabspaltung in Benzalmerimidin (abgekürzt für Benzalcinchomeronimidin), $\text{C}_5\text{H}_3\text{N} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C:CH.C}_6\text{H}_5$, übergeführt werden.

Ferner wurden Jodwasserstoffsäure und Phosphor zur Einwirkung auf Benzalmerid gebracht. Es fand Reduction statt zur 4-Phenäthylpyridin-3-carbonsäure:

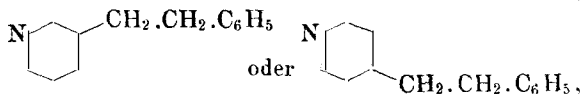


Alle bisher beschriebenen Umsetzungen liessen die Frage unbeantwortet, an welchem der beiden Carbonyle des Cinchomeronsäureanhydrids die Condensation mit der Phenylessigsäure stattgefunden habe. Folgende Formelbilder bringen die möglichen Constitutionen zum Ausdruck ($\text{R} = \text{CH.C}_6\text{H}_5$):



Um zwischen I und II eine Entscheidung zu treffen, habe ich die zuletzt erwähnte Phenäthylpyridincarbonsäure der Destillation mit Kalk unterworfen, wobei unter Austritt einer Molekel Kohlensäure, je nach-

dem I oder II zutraf, das 3- oder das 4-Dihydrostilbazol, (Phen-äthylpyridin, Benzylpicolin), d. i.



zu erwarten war.

Die Oxydation des Hydrostilbazols mit Permanganat musste neben Benzoesäure entweder Nicotin- oder Isonicotin-Säure ergeben:

Thatsächlich entstand bei diesem Vorgange Isonicotinsäure.

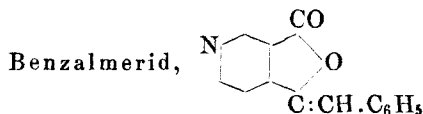
Hiernach kann kein Zweifel mehr bestehen, dass die bei der Kalkdestillation erhaltene Base als Dihydro-4-stilbazol anzusprechen ist. Daraus folgt weiter, dass die Condensation des Cinchomeronsäureanhydrids mit Phenylessigsäure in 4-Stellung zum Stickstoff stattgefunden hat, ich also berechtigt war, bei der Darlegung der Resultate die oben angeführten Formeln und Ortsbezeichnungen zu benutzen.

Experimentelles.

Cinchomeronsäureanhydrid¹⁾.

Zur Herstellung des Anhydrids wurde die feingepulverte Säure in einem Rundkolben mit eingeschlifffenem Luftkühlrohr mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid in gelindem Sieden erhalten. In 10–20 Minuten entstand eine purpurrothe bis dunkelbraune Lösung. Sie wurde im Vacuum von Essigsäure und Essigsäureanhydrid befreit, das zurückgebliebene Cinchomeronsäureanhydrid dann ebenfalls im Vacuum destillirt, wobei es als farbloses, bald zu einer harten, strahlenförmig krystallisirten Masse erstarrendes Oel überging.

Die Ausbeuten betrugen durchschnittlich 78 pCt. der angewandten Säure, das ist 86 pCt. der Theorie.



Die Condensation des Cinchomeronsäureanhydrids mit Phenylessigsäure verläuft bei weitem nicht so glatt wie die analogen Reactionen zwischen anderen Säureanhydriden und Phenylessigsäure resp. deren Homologen.

¹⁾ Diese Berichte 11, 1017 [1878]; 23, 3157 [1890]; 24, 3964 [1891]; 32, 1101 [1899]; 34, 3734 [1901].

Ich verfuhr wie folgt: 10 g Anhydrid und 12 g Phenyllessigsäure wurden auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen, und zwar in einem Erlenmeyer-Kolben von ca. 250 ccm Inhalt, dessen Boden eine grosse Berührungsfläche bietet und somit ein gleichmässiges Erhitzen der ganzen Schmelze gestattet. Dann fügte ich ca. 0.4 g frisch geschmolzenes Kaliumacetat hinzu. Der Kolben wurde darauf in ein auf 250° vorgewärmtes Oelbad gesenkt. Nach wenigen Augenblicken beginnt eine äusserst lebhafte Kohlensäureentwicklung, die allmählich schwächer wird und nach Verlauf von etwa 10 Minuten fast ganz zum Stillstand gelangt. Nun ist die Operation sofort zu unterbrechen; denn die bald von neuem eintretende Gasentwicklung rührt von einer Zersetzung des Productes her.

Die Schmelze wurde zerstampft, in möglichst wenig Methylalkohol heiss gelöst und darauf mit Thierkohle aufgekocht; die beim Erkalten ausgeschiedenen, noch gefärbten Krystalle wurden nochmals aus Methylalkohol umkrystallisirt. Die nach dem Abkühlen in Eiswasser abgeschiedenen, faserigen, oft zu Bündeln zusammengelagerten oder sternförmig gruppirten Krystalle wusch man auf der Saugpumpe mit eiskaltem Methylalkohol. Das Product ist jedoch noch nicht analysenrein, sondern enthält noch eine Beimengung, die sich mit lauwarmem, stark verdünntem Ammoniak entfernen lässt.

Die Krystalle waren silbergrau geworden und betrugen, mit Wasser gewaschen, bis dieses farblos ablief, etwa 25 pCt. des angewandten Anhydrids, d. h. nur etwas über 16 pCt. der theoretisch möglichen Menge. Der Schmelzpunkt des Benzalmerids liegt bei 178—180°.

0.1182 g Sbst.: 0.3259 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.1356 g Sbst.: 7.5 ccm N (18°, 760 mm).

C₁₄H₉O₂N. Ber. C 75.33, H 4.03, N 6.27.

Gef. » 75.19, » 4.16, » 6.40.

Das Benzalmerid ist unlöslich in Ammoniak, bei mässigem Erwärmen dagegen leicht löslich in fixem Alkali mit gelber Farbe.

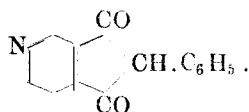
Mit warmer, verdünnter Salzsäure giebt es eine gelbe Lösung, aus der beim Abkühlen ein Chlorhydrat in gelben, gestreckten Blättchen ausfällt.

Die genaue Untersuchung lehrte aber, dass das Salz ein Gemenge darstellt, nämlich einen ammoniaklöslichen Antheil (4-Phenacetyl-pyridin-3-carbonsäure) und einen ammoniakunlöslichen Theil (Benzalmerid) enthält.

Die warme, salzsaure Lösung giebt, mit Platinchlorid versetzt, ein gelbes, feinkrystallinisches Doppelsalz.

In Wasser ist Benzalmerid äusserst schwer löslich, bedeutend leichter in Methylalkohol, äusserst leicht löslich in Aethylalkohol, Benzol und Essigester.

1.3-Diketo-2-phenyl-hydro-
6-pyriden.



1 g Benzahnerid in 70 cem heissem Methylalkohol wurde zu einer Lösung von 0.2 g Natrium in Methylalkohol hinzugefügt. Die sofort intensiv roth gefärbte Flüssigkeit kochte man eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Darauf wurde der Methylalkohol in einer Schale abgedampft, der dunkelrothe, trockne Rückstand mit viel heissem Wasser aufgenommen und die Lösung mit 50-procentiger Essigsäure schwach übersättigt. Dabei erfolgte ein Farbumschlag nach violet. Sehr bald schoss der neue Körper in dunkelblau-violetten Nadeln an, die nach völligem Erkalten abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden.

Die Verbindung löst sich in Nitrobenzol ziemlich leicht mit grünlich blauer Farbe, desgleichen mit rein violetter Farbe in Alkohol, schwer in Wasser. Zur weiteren Reinigung wurde sie aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt liess sich wegen der dunklen, fast schwarzen Farbe der Verbindung im Schmelzpunktröhrchen nicht genau feststellen. Jedenfalls aber findet beim Schmelzen Zersetzung statt.

Die Ausbeute erreichte bisweilen 80 pCt. des angewandten Benzahnerids.

Den Analysen zufolge krystallisirt das Diketophenylhydropyriden mit einer Molekel Wasser:

0.1352 g Sbst.: 0.3448 g CO₂, 0.0569 g H₂O. — 0.1473 g Sbst.: 7.8 cem N (21°, 756 mm).

C₁₄H₉O₂N. Ber. C 75.33., H 4.03, N 6.27.

C₁₄H₉O₂N + H₂O. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.

Gef. » 69.45, » 4.68, » 6.02.

Die durch Salzsäure geröthete Lösung lässt beim Abkühlen schön ausgebildete, ziegelrothe Nadeln fallen, die das salzsaure Salz darstellen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit purpurrother Farbe. Die ziegelrothen Nadeln des salzsauren Salzes gehen beim Erhitzen auf 100° unter Verlust von Salzsäure zurück in die violette Base. Das Chlorhydrat wurde daher für die Analyse bei ganz gelinder Wärme, sodann über Schwefelsäure und schliesslich im Vacuum über Natronkalk getrocknet.

Den Analysen zufolge scheint das Salz eine Molekel Krystallwasser zu enthalten:

0.1564 g Sbst.: 0.0832 g AgCl. — 0.1475 g Sbst.: 0.0770 g AgCl.

C₁₄H₉O₂N.HCl. Ber. Cl 13.67.

C₁₄H₉O₂N.HCl + H₂O. Ber. Cl 12.79. Gef. Cl 13.16, 12.91.

Eugt man die alkalische Lösung bis auf ein kleines Volumen ein, so lässt sich das Kalium- resp. Natrium-Salz in schön ausgebildeten carminrothen Prismen gewinnen.

Auch Ammoniak vermag leicht Lösung herbeizuführen zum Unterschied von dem analog gebauten, von Onnertz dargestellten 6-Aethoxy-2-phenyl-1.3-diketohydrinden¹⁾.

Das Baryumsalz des Hydropyridens war leicht dadurch erhältlich, dass man die violette, wässrige Lösung mit überschüssigem Baryumcarbonat kochte, wobei die Flüssigkeit sehr bald die rothe Farbe der Alkalisalzlösungen der Base annahm. Von dem Ungelösten wurde abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingengt. Beim Abkühlen krystallisirte das Baryumsalz in carmoisinrothen Nadeln, die abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wurden. Bei längerem Erhitzen auf 100° geht die leuchtende Farbe in ein dunkleres, stumpfes Violet über.

0.3529 g Sbst.: 0.1335 g BaSO₄.

C₂₈H₁₆O₄N₂Ba + 2 H₂O. Ber. Ba 22.21. Gef. Ba 22.26.

Zur Darstellung des Silbersalzes verfuhr ich derart, dass ich die lauwarme, wässrige Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat in geringem Ueberschuss versetzte. Dabei fiel ein carmoisinrother, flockiger Niederschlag zu Boden. Ist das Silbersalz von der Hauptmenge des anhaftenden Wassers befreit, so kann der weitere Trockenprocess durch Erwärmen auf 100° beschleunigt werden, ohne dass Zersetzung eintritt.

0.1427 g Sbst.: 0.0463 g Ag. — 0.1735 g Sbst.: 0.0562 g Ag. — 0.1411 g Sbst.: 0.2618 g CO₂, 0.0255 g H₂O.

C₁₄H₈NO₂Ag. Ber. C 50.91, H 2.42, Ag 32.72.

Gef. » 50.60, » 2.58, » 32.42, 32.37.

4-Phenacetyl-pyridin-3-carbonsäure.

Benzalmerid wurde auf dem Wasserbade mit fünf Theilen Wasser und eineinhalb Theilen 33-procentigem Kali unter häufigem Umschütteln erwärmt. Nach kurzer Zeit ging es mit olivgrüner Farbe in Lösung. Man säuerte nun schwach mit Essigsäure an, entfärbte mit Thierkohle und filtrirte heiss. Nach Zusatz eines grösseren Ueberschusses an Essigsäure erfolgte beim Abkühlen die Krystallisation einer neuen Säure in farblosen, prächtig ausgebildeten Blättchen von rechteckiger, quadratischer und rhombischer Form. Nach dem Absaugen und Trocknen bei 100° zeigen sie den Schmp. 187—188° unter Gasent-

¹⁾ Diese Berichte 34, 3738 [1901].

wickelung. Die Ausbeute betrug ungefähr 75 pCt. des angewandten Benzalmerids.

0.1394 g Subst.: 0.3556 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1529 g Subst.: 7.9 ccm N (21°, 766 mm).

C₁₄H₁₁NO₃. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.

Gef. » 69.57, » 4.67, » 5.94.

Die Säure ist in Wasser schwer löslich, bedeutend leichter mit gelber Farbe in salzsäurehaltigem Wasser. Bei genügender Concentration krystallisirt das Chlorhydrat des Körpers in citronengelben Octaëdern und Prismen, die bei 225—260° unter Gasentwicklung und Rothfärbung schmelzen.

Die lauwarme, salzsäure Lösung giebt mit Platinchlorid gelbe, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Nicht minder deutlich tritt die saure Natur der Verbindung hervor in der Fähigkeit, Metallsalze zu bilden. Ausser in Alkalien ist sie leicht in Ammoniak löslich.

Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes lässt in der Kälte auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz in amorphen, schwach gelben Flocken fallen. Sie werden abgesaugt und kalt mit Wasser gewaschen. Heisses Wasser verursacht Zersetzung des Salzes.

0.1478 g Subst.: 0.0454 g Ag.

C₁₄H₁₀NO₃Ag. Ber. Ag 31.03. Gef. Ag 30.70.

Einwirkung von Brom auf Benzaleinchomeronid.

Benzalmerid (0.5 g) in heissem Eisessig (10 ccm) wurde mit einer Lösung von 0.4 ccm Brom in 2 ccm Eisessig versetzt. Aus der purpurroth gefärbten Flüssigkeit schossen sehr bald ziegelrothe, zu kugelförmigen Gebilden vereinigte Nadeln an. Auf Thon an der Luft getrocknet, nehmen sie Fraisefarbe an und werden schliesslich rein gelb. Ein gleicher Farbenwechsel findet beim Trocknen über Natronkalk im Vacuum, fast momentan aber beim Erwärmen auf 100° statt.

Die gelbe Verbindung entfärbte sich beim Kochen mit Wasser oder beim Verreiben mit Ammoniak. Der entfärbte, bei 179° schmelzende Körper ist unlöslich in Ammoniak, löslich in Alkali bei mässigem Erwärmen. Aus seiner basischen, gelben Lösung wird durch Salzsäure die in Ammoniak leicht lösliche, bei 187° schmelzende Phenacetylpyridincarbonsäure gefällt. In dem gelben Salz liegt also das Bromhydrat des Benzalmerids vor.

Ein ähnliches Product wurde erhalten, als statt Eisessigs Chloroform als Lösungsmittel zur Verwendung kam.

4-Phenacetyl-pyridin-3-carbonsäureamid.

2 g Benzalmerid wurden mit 20 ccm kalt gesättigten, alkoholischen Ammoniaks 3 Stunden lang im Rohr oder in einer Druckflasche auf

100° erwärmt. Nach dem Erkalten hatte sich meist eine fast farblose Krystallmasse abgeschieden, während die Mutterlauge braun gefärbt war. Das Ganze dampfte man auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Die zurückbleibende, braune Krystallkruste (R) wurde aus viel Wasser umkrystallisirt und ergab das Amid in glasglänzenden, an den Enden abgeschrägten Prismen, die bei 203° sintern und bei 205—206° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Ausbeute betrug 60 pCt. des angewandten Benzalmerids.

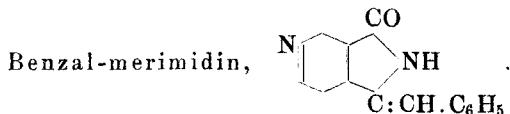
0.1955 g Subst.: 0.5006 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.1587 g Subst.: 16.3 ccm N (15°, 750 mm).

C₁₄H₁₂N₂O₂. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.67.

Gef. » 69.83, » 5.17, » 11.87.

Das Amid ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure giebt mit Platin- resp. Gold-Chlorid citronengelbe, krystallinische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Niederschläge.

Verdünnte und 33-procentige Kalilauge, sowie Essigsäure vermögen das Amid bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu lösen. Salzsäure verursacht zunächst Fällung, die sich im Ueberschuss zu einer gelben Flüssigkeit löst. Aus dieser fällt durch Ammoniak das unveränderte Amid.



Zum salzsauren Benzalmerimidin kann man gelangen, wenn man das rohe Amid (R) in verdünnter Salzsäure löst und diese Lösung stark eindampft: schon in der Hitze beginnt die Ausscheidung von haarähnlichen, gelben Nadeln. Darauf wurde der gelbe Rückstand, das Chlorhydrat des neuen Imids, in Wasser gelöst. Die gelbe Lösung versetzte man mit Ammoniak in geringem Ueberschuss, wodurch ein flockiges Product (A) ausfiel. Es wurde in salzsäurehaltigem Wasser unter Erwärmen gelöst, worauf beim Erkalten seideglänzende, verfilzte, gelbe Nadeln anschossen. Das so gereinigte Imidchlorhydrat, in möglichst wenig Wasser unter Zusatz von Salzsäure heiss gelöst, gab mit Ammoniak im Ueberschuss einen Niederschlag, der nach völligem Erkalten abgesaugt und bis zur Constanz bei 100° getrocknet wurde. Bei der Analyse erwies er sich als ein Gemisch von Amid und Imid.

Zu einem reineren Product gelangte man durch Umkrystallisiren des Körpers (A) aus Chloroform. Die fast farblosen Blättchen schmelzen bei 234—236° zu einer hellgelben Flüssigkeit.

0.1240 g Sbst.: 0.3412 g CO₂, 0.0528 g H₂O. — 0.1045 g Sbst.: 11.7 ccm N (19°, 762 mm).

C₁₄H₁₀N₂O. Ber. C 75.67, H 4.50, N 12.61.
Gef. » 75.05, » 4.73, » 12.91.

Durch Wasser wird das Chlorhydrat bereits in der Kälte hydrolytisch gespalten. Aus der heissen, salzsauren Lösung fällt auf Zusatz von Platinchlorid sofort das Platinsalz in hellockerfarbigen, feinen Kryställchen.

Das freie Imidin ist in Alkohol, Aceton, Ligroin, Benzol schwer löslich und krystallisirt daraus in langen, äusserst feinen Nadeln; 0.2 g Imidin erfordern zur Lösung ca. 850 ccm siedendes Wasser.

Concentrirte Salzsäure (1.12) und verdünnte (1.10) vermögen das Imidin in der Kälte nicht zu lösen, erst bei äusserst starker Verdünnung erfolgt Lösung.

Verdünnte, nicht concentrirte Kalilauge löst das Imidin leicht. Aus seiner alkalischen Lösung wird das Chlorhydrat durch Salzsäure in gelben Nadeln gefällt, ohne bei Anwendung eines Ueberschusses an diesem Reagens in Lösung zu gehen. Auch Ammoniak vermag nicht, Lösung des Salzes herbeizuführen: eine Wasseraufnahme hat also unter diesen Verhältnissen nicht stattgefunden.

Kalilauge von 33 pCt. Gehalt, in geringem Ueberschuss angewandt, vermag hingegen nicht, Lösung herbeizuführen; doch nimmt das Imidin dabei gelbe Farbe an, und auf Zusatz von ein wenig Wasser tritt für einen Augenblick Lösung ein; sodann fällt das Kaliumsalz des Benzalmerimidins in gelben Nadeln aus, die sich in einer grösseren Menge Wasser oder Alkohol leicht mit gelber Farbe lösen.

Weiterhin ist das Imidin sowohl in 50-procentiger Essigsäure als auch in Eisessig leicht unter Gelbfärbung löslich.

4-Phenäthyl-pyridin-3-carbonsäure.

Man erhitzte 2 g Benzalmerid mit 10 ccm Jodwasserstoff (Sdp. 127°) und 0.6 g rothem Phosphor 2 Stunden im Rohr auf 150°. Das Reactionsproduct wurde in einer Kältemischung unter fortgesetztem Reiben der Gefässwandungen stark abgekühlt, wobei sich aus der braunen Lösung ein braungelbes Krystallmehl und ein zähflüssiges, in der Kälte zu fast schwarzen Klumpen erstarrendes Harz ausschieden. Das Abgeschiedene wurde abgesaugt und in heissem Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure gelöst. Zur filtrirten Lösung fügte man Natriumacetat im Ueberschuss, worauf sich gezähnte, zugespitzte Blättchen absetzten.

In Wasser sind sie schwer löslich: 0.3 g erfordern zu ihrer Lösung ca. 25 ccm Wasser und krystallisiren daraus in kugelförmigen Krystallaggregaten.

Die Säure zeigt, bei 100° getrocknet, den Schmp. 156—157°.

0.1297 g Sbst.: 0.3494 g CO₂, 0.0683 g H₂O. — 0.1195 g Sbst.: 0.3207 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1218 g Sbst.: 0.3267 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1498 g Sbst.: 8.5 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₄H₁₃NO₂. Ber. C 74.01, H 5.73, N 6.16.
Gef. » 73.47, 73.19, 73.16, » 5.85, 5.90, 5.76, » 6.41.

Die Analyse des Silbersalzes ergab besser stimmende Werthe:

0.2044 g Sbst.: 0.0659 g Ag. — 0.1619 g Sbst.: 0.2972 g CO₂, 0.0553 g H₂O, 0.0527 g Ag.

C₁₄H₁₂AgNO₂. Ber. C 50.30, H 3.89, Ag 32.33.
Gef. » 50.07, » 3.79, » 32.24, 32.55.

Die Phenäthylpyridincarbonsäure lässt sich unter Luftdruck unzer-
setzt destilliren.

Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur in Salzsäure vom spec. Ge-
wicht 1.10 nicht, in salzsäurehaltigem Wasser dagegen leicht löslich.
Ihre salzsaure Lösung wird auf Zusatz von Platinchlorid zu einer gelb-
lichen Emulsion, aus der sich bei anhaltendem Reiben hellfraisefarbene
Nädelchen abscheiden. Kaliumbichromat verursacht ganz ähnliche Er-
scheinungen: Die Farbe des Krystallpulvers ist orangegelb. Pikrin-
säure, in 1-proc. Lösung, scheidet ebenfalls Oeltröpfchen aus, die je-
doch fast momentan zu canariengelben Nädelchen erstarren; sie sintern
bei 154—156° und schmelzen bei 166—167°.

Aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes fällt das Silber-
salz als farbloser, krystallinischer Niederschlag. Die Baryumver-
bindung, in Wasser leicht löslich, scheidet sich aus concentrirten Lö-
sungen in pfeilschwanzförmigen Krystallen ab. Das Kupfersalz, ein
himmelblauer, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag, nimmt beim Trock-
nen violette Farbe an.

4-Phenäthyl-pyridin (4-Dihydrostilbazol).

Die reducirte Carbonsäure wurde mit der 10-fachen Menge ge-
glühtem Kalk gut verrieben und das Gemisch der Destillation unter-
worfen.

Das übergehende, grün gefärbte Oel, von unangenehmem Geruch,
liess sich leicht mit warmer, verdünnter Salzsäure lösen; es wurde
darauf in saurer Lösung so lange gekocht, bis die Dämpfe geruchlos
entwichen. Dann übersättigte man mit Kalilauge und trieb das aus-
geschiedene, krystallinisch erstarrende Oel mit Wasserdämpfen über.

Die Ausbeute belief sich auf 40 pCt. der angewandten Carbon-
säure. Das erhaltene Product, 4-Phenäthylpyridin, trocknete man
über Schwefelsäure im Vacuum. Es schmilzt bei 69—71°.

Auch durch Erhitzen mit einer Mischung von Eisessig (15 ccm) und Essigsäureanhydrid (2 ccm) unter Druck erfolgte die Ueberführung der Carbonsäure (2 g) in das Phenäthylpyridin. Man erhitzte 5 Stunden lang im Rohr auf 230°.

0.0968 g Sbst.: 0.3040 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1311 g Sbst.: 9 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₃H₁₃N. Ber. C 85.24, H 7.10, N 7.65.

Gef. » 85.64, » 7.37, » 7.75.

Das Platindoppelsalz wird aus der verdünnten Lösung des Chlorhydrats als schwerer, cremefarbiger, mikrokristallinischer Schlamm gefällt; es ist in Wasser fast absolut unlöslich, färbt sich bei ca. 205° dunkler und schmilzt bei 214—215° unter Gasentwicklung zu einer gelbbraunen Flüssigkeit:

0.2785 g Sbst.: 0.0699 g Pt.

(C₁₃H₁₃N)₂ H₂PtCl₆. Ber. Pt 25.03. Gef. Pt 25.09.

Pikrinsäure erzeugt ein Pikrat von citronengelben, feinen Nadeln; das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Salz sintert bei 159° und schmilzt bei 162—163° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, die sich bei ca. 230° unter lebhaftem Schäumen zuerst braun, dann dunkelroth färbt.

Aus der heissen, concentrirten, schwach sauren Lösung schießt das Goldsalz in prachtvollen, goldglänzenden, gezähnten Krystallblättern an, welche langsam erhitzt bei 180—181°, schnell erhitzt bei 183—185° zu einer rothbraunen Flüssigkeit unter träger Gasentwicklung schmelzen, die sich bei ca. 215° steigert. Das Goldsalz wurde über Schwefelsäure getrocknet und darauf verglüht:

0.2348 g Sbst.: 0.0894 g Au.

C₁₃H₁₃N.HAuCl₄. Ber. Au 37.67. Gef. Au 38.07.

Oxydation des 4-Phenäthyl-pyridins.

1 g 4-Phenäthylpyridin wurde in 50 ccm heissem Wasser vertheilt und mit einer 5-procentigen Lösung von 2.8 g Kaliumpermanganat im Verlaufe von etwa 20 Minuten unter Schütteln versetzt. Zur Entfernung unzersetzt gebliebenen Permanganats wurde das Reaktionsgemisch in der Wärme mit Alkohol durchgeschüttelt. Die vom Superoxyd vollkommen farblos ablaufende, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit verdampfte man dann auf dem Wasserbade bis zur Trockne. Es blieb ein Rückstand von farblosen, glänzenden Schuppen. Diese wurden mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung mit Salzsäure angesäuert, worauf sich farblose Flocken abschieden. Das Ganze schüttelte man mit Aether mehrmals kräftig durch.

Der nach dem Verdampfen des Aethers verbleibende blättrige Rückstand ist bei Wasserbadtemperatur flüchtig, leicht löslich in Ammoniak, zeigt den ranzigen Geruch der Benzoësäure und schmilzt wie diese bei 120°.

Die wässrige, salzsaure Lösung wurde zur Entfernung letzter, in den Aether nicht übergegangener Reste Benzoësäure nochmals eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst und von Ungelöstem abfiltrirt. Aus dem vorsichtig mit verdünntem Ammoniak neutralisirten Filtrat schied sich langsam ein farbloser Körper in knolligen Krystallaggregaten ab. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

Er löst sich sowohl in Ammoniak wie in Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung wird er durch Natriumacetat in rhombischen Blättchen gefällt. Diese schmelzen im geschlossenen Röhrchen bei 309–310°.

Auf dem Uhrglase verflüchtigen sie sich, ohne zu schmelzen, als weisser Rauch fast ohne Rückstand.

Die salzsaure Lösung liefert ein Gold- und ein Platin-Doppelsalz, von denen besonders Letzteres ziemlich leicht löslich in Wasser ist. Die schönen, glänzenden Krystalle haben sargähnlichen Querschnitt.

Die Säure ist nach ihrem Schmelzpunkt Isonicotinsäure, die bei 304° schmelzen soll, während die nach den obigen Ausführungen ebenfalls mögliche Nicotinsäure schon bei 229° schmilzt.

Die Zusammensetzung der vorliegenden Säure wurde durch die Analyse ihres Silbersalzes festgestellt:

0.1621 g Stbst.: 0.1858 g CO₂, 0.0319 g H₂O, 0.0766 g Ag.

C₆H₄NO₂ Ag. Ber. C 31.30, H 1.74, Ag 46.95.

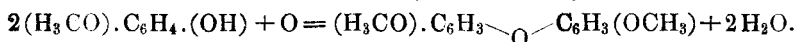
Gef. » 31.26, » 2.19, » 47.27.

322. R. Pschorr und M. Silberbach: Ueber die Destillation von Guajacol mit Bleioxyd.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Mai 1904.)

Wie Graebe gezeigt hat¹⁾, entsteht bei der Destillation von Phenol mit Bleioxyd Diphenylenoxyd. Es liess sich daher erwarten, dass Guajacol, der Monomethyläther des Brenzkatechins, der gleichen Reaction unterworfen, ein Dimethoxydiphenylenoxyd liefern würde.



¹⁾ Diese Berichte 7, 396 [1874].