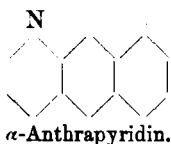


345. A. Philips: Ueber Anthrapyridin.

(Eingegangen am 8. Juli.)

In einer früheren Mittheilung habe ich die Bildung einer neuen Benzoylnicotinsäure beschrieben und gezeigt, dass dieselbe durch Entziehung von Wasser in ein Condensationsproduct übergeht, welchem auf Grund seiner Analogie mit dem Anthrachinon der Name Anthrapyridinchinon ¹⁾ beigelegt wurde. Zugleich hat es sich erwiesen, dass die Benzoylpicolinsäure von Bernthsen und Mettegang, wie schon diese Autoren vermutheten, sich zu einem ähnlichen anthrachinonartigen Product condensiren lässt. Da es mir von Interesse schien, die Reactionen der genannten Körper weiter zu verfolgen, habe ich mich bemüht, deren Ausbeuten zu verbessern, leider aber mit nur geringem Erfolg. Die günstigste Ausbeute an β -Anthrapyridinchinon betrug 12 pCt. vom Gewicht der angewandten Säure, während das α -Anthrapyridinchinon aus Benzoylpicolinsäure sich nur spurenweise bildet. Bei Anwendung anderer Condensationsmittel als conc. Schwefelsäure konnte die Bildung der beiden Chinone überhaupt nicht beobachtet werden. Trotz des geringen, mir zur Verfügung stehenden Materials schien es mir doch nicht uninteressant, die den beiden Anthrapyridinchinonen zu Grunde liegenden Basen zu isoliren. In der That gelang es, durch Reduction der Chinone zwei wohl charakterisirte, sauerstofffreie Basen zu erhalten, welche eine anthracenähnliche Constitution besitzen und demnach mit dem Namen »Anthrapyridine« zu bezeichnen sind.



β -Anthrapyridin. Diese Base hatte ich schon früher aus dem entsprechenden Chinon durch Destillation über erhitzten Zinkstaub erhalten. Besser jedoch gelingt die Reduction durch Erwärmen mit Zinkstaub und verdünntem, wässrigem Ammoniak. Das β -Anthrapyridinchinon löst sich hierbei mit dunkelrother Farbe auf, welche bei weiterem Erwärmen in Braunroth übergeht und nach einigen Stunden fast ganz verschwindet. Nach dem Filtriren wird sowohl die wässrige Lösung wie auch der Niederschlag mit Chloroform extrahirt, welches beim Verdampfen die Base als braune Masse zurück-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1923. In Folge eines Versehens wurden dort die Krystallformen der sublimirten Anthrapyridinchinone verwechselt, was ich hier berichtigen möchte. Das β -Anthrapyridinchinon sublimirt in platten Nadeln, während das α -Chinon beim vorsichtigen Sublimiren in langen Nadeln erhalten wird.

lässt. Zur Reinigung wird dieselbe in wenig Salzsäure gelöst und durch Ammoniak wieder ausgefällt. Sie bildet so schwach röthlich gefärbte Flocken vom Schmp. 166° , welche die für das β -Anthrapyridin charakteristische Reaction nicht mehr zeigen. Zur Analyse wurde die in Wasser unlösliche Platindoppelverbindung mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Base aus der Lösung des Chlorhydrates durch Ammoniak in Freiheit gesetzt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9N$.

Procente: C 87.15, H 5.03.
Gef. » » 87.18, » 5.22.

Das β -Anthrapyridin zeigt nur sehr geringe Krystallisationsfähigkeit und scheidet sich aus seinen Lösungen meist in Form schwach röthlich gefärbter Flocken aus. Beim Sublimiren erhält man es in gelblichen Blättchen von perlmutterartigem Glanz, wobei jedoch der grösste Theil verkohlt. In Wasser ist die Base in geringer Menge, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und anderen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Lösungen zeigen eine mehr oder weniger starke blaue bis blaugrüne Fluorescenz. Das β -Anthrapyridin besitzt ausgesprochen basischen Charakter und bildet mit Säuren gelb gefärbte Salze, welche sich in Wasser mit grüngelber Farbe und prächtig grüner Fluorescenz lösen. Das Chlorhydrat krystallisirt in gelben, in Wasser sehr leicht löslichen Nadelchen. Platinchlorid fällt aus der Lösung eine in mikroskopischen Prismen krystallisirende Verbindung.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_9NHCl)_2PtCl_4$

Procente: Pt 25.39.
Gef. » » 25.47.

Das α -Anthrapyridin wurde auf ähnliche Weise erhalten wie sein soeben beschriebenes Isomere. Beim Erwärmen des α -Anthrapyridinchinons mit Zinkstaub und wässrigem Ammoniak bildet sich eine blaue Lösung, welche bei weiterem Erwärmen in Violet übergeht und nach kurzer Zeit fast ganz entfärbt wird. Aus der Lösung ihres Chlorhydrates fällt die Base auf Zusatz von Ammoniak als schwach röthliche, flockige Masse aus, welche die dem α -Anthrapyridin charakteristische Reaction nicht mehr zeigt. Der Schmelzpunkt liegt bei 275° , die beiden Basen weisen daher ungefähr dieselben Schmelzpunktsunterschiede auf, wie die zugehörigen Chinone. Das α -Anthrapyridin ist in Wasser fast unlöslich und in den anderen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als die oben besprochene β -Verbindung. Beim Sublimiren erhält man die Base in röthlichgelben Nadeln, wobei das meiste verkohlt. In Säuren löst sie sich mit röthlicher oder schwach gelber Farbe auf, die Lösungen zeigen nur geringe Fluorescenz. Platinchlorid fällt aus der Lösung des Chlorhydrates eine gelbe, in Wasser unlösliche, krystallinische Verbindung. Wegen der

geringen Ausbeute und der Verluste, welche die Reinigung der Substanz mit sich bringt, musste auf eine Analyse derselben verzichtet werden, doch ist auf Grund der vollkommenen Analogie mit der vorher beschriebenen β -Verbindung kein Zweifel, dass in der aus dem α -Chinon erhaltenen Base das α -Anthrapyridin vorliegt.

Die Anthrapyridine verdienen ein gewisses Interesse, da sie sich einer Anzahl hochmolecularer Basen anreihen, welche sämmtlich mit einander isomer sind. Die beiden Anthrapyridine sind mit dem Acridin, dem Phenanthridin und den beiden Naphtochinolininen isomer und besitzen mit diesen Verbindungen in manchen Stücken analoge Eigenschaften. Besonders charakteristisch für diese Basen von der Zusammensetzung $C_{13}H_9N$ ist die mehr oder weniger starke Fluorescenz, welche dieselben sowohl im freien Zustande gelöst, wie auch in den verdünnten Lösungen ihrer Salze aufweisen.

Genf. Universitätslaboratorium.

346. O. Wallach und F. Neumann:

Ueber einige Verbindungen der Carvacrol- und Thymol-Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

An anderer Stelle ist mitgetheilt worden, dass Carvoxim sich durch conc. Schwefelsäure in Amidothymol¹⁾, durch Alkali in Carvacrylamin²⁾ verwandeln lässt. Als es sich darum handelte, diese Verbindungen sicher zu identificiren, zeigten sich in der Literatur hinsichtlich der Angaben über die Eigenschaften Lücken und Differenzen und das hat uns zu den nachfolgenden Versuchen veranlasst.

Ueber einige Derivate des Carvacrylamins haben wir schon früher berichtet²⁾. Wir haben jetzt gefunden, dass diese Base sich nicht nur aus Carvoxim, sondern auch aus Isocarvoxim bildet, wenn man dieses mit Kali auf 230—240° erhitzt. Das Isocarvoxim haben wir durch Bromwasserstoff-Abspaltung aus Hydrobromcarvoxim dargestellt. Hinsichtlich der Eigenschaften dieser Verbindung liegen nun auch verschiedene Angaben vor. H. Goldschmidt³⁾ giebt den Schmelzpunkt des Hydrobromcarvoxims zu 116° an, während v. Baeyer⁴⁾ ihn bei 136° fand. v. Baeyer glaubt die Differenz daraus erklären zu sollen, dass Goldschmidt bei seinen Bestimmungen zu langsam erwärmte. Wir haben das für unsere Versuche nöthige Hydrobromcarvoxim durch Vermischen von Eisessig-

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 372.

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 374.

³⁾ Diese Berichte 20, 2073.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 816.