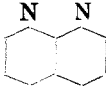


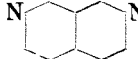
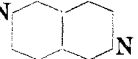
215. S. Gabriel und J. Colman: Abkömmlinge der Cinchomeronsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

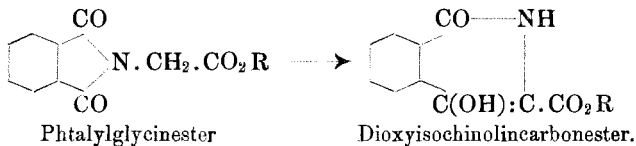
In der Reihe der Benzodiazine, welche durch Eintritt zweier Stickstoffatome für zwei Methingruppen des Naphtalins entstanden gedacht werden können, kennt man bisher nur diejenigen, die den Stickstoff in einem Ringe enthalten, d. h. Cinnolin, Chinazolin, Chinoxalin und Phtalazin. Dagegen sind die Isomeren, welche die beiden Stickstoffatome auf beide Ringe vertheilt enthalten und in sechs Formen (1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 2.6, 2.7) existiren können, noch sämmtlich unbekannt; nur

ein Derivat des 1.8-Diazins,  (Naphtyridin), nämlich das Octohydronaphtyridin, ist von A. Reissert¹⁾ bereitet worden.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, Verbindungen zu synthetisiren, welche ihrer Entstehung nach sich entweder vom 2.6- oder vom 2.7-Benzodiazin, d. h.  oder  ableiten mussten.

Der Versuch gelang, und es hat sich zeigen lassen, dass Derivate des ersteren Diazins vorliegen, welches wir Copyrin²⁾ nennen wollen. Unsere Versuche, diese Base selber zu gewinnen, sind vorläufig nicht geglückt.

Die von uns ausgeführte Reaction lehnt sich an eine Synthese von Isochinolinderivaten an, welche wir vor zwei Jahren mitgetheilt haben³⁾, und welche darin besteht, dass man Phtalylglycinester resp. dessen Homologe mit Natriummethylat umlagert, z. B.



¹⁾ Diese Berichte 26, 2144 [1893]; 27, 982 [1894].

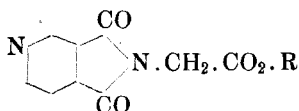
²⁾ Die Stellung der Substituenten soll durch Zahlen im Sinne des Schemas:



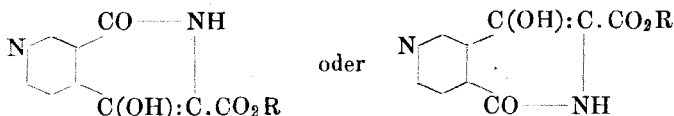
bezeichnet werden.

³⁾ Diese Berichte 33, 980, 2630 [1900].

Wendet man nun statt des Phtalylglycinesters das entsprechende Cinchomeronsäurederivat des Glycinesters, d. h.



an, so wird bei analogem Reactionsverlauf eine Umlagerung zu



stattfinden. Thatsächlich entsteht die erstere Verbindung, d. h.

1.4.3-Dioxycopyrincarbonsäureester.

Darstellung von Cinchomeronylglycinester.

Cinchomeronsäure wird in Ammoniak gelöst, bis zur völligen Trockniss auf dem Wasserbade eingedampft und dann in Portionen von etwa 5 g auf 230° (am bequemsten in einem Reagensglase, welches in einem weiteren Reagensglase schwebt, in welchem Benzylcyanid siedet) erhitzt, bis die Masse nicht mehr Wasser und Ammoniak entweichen lässt. Das hinterbliebene dunkle Cinchomeronimid¹⁾ sublimirt man in Portionen von je 0.5 g in Reagensgläsern, wobei man es in schwach gelblichen Krusten gewinnt.

Das fein pulverisirte Imid (10 g) wird in 500 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit der äquimolekularen Menge von frisch vorbereitetem, farblosem, alkoholischem Kali (z. B. 30 ccm 2.5-normalem) heiss versetzt, worauf die Lösung fast momentan zu einem Brei silberglänzender Schuppen von

Cinchomeronimidkalium, $C_5H_3N(CO)_2NK$,

erstarrt. Dies wird sofort abgesogen, mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

0.5082 g Sbst.: 0.2015 g KCl.

$C_7H_3N_2O_2K$. Ber. K 21.01. Gef. K 20.78.

Das Kaliumsalz löst sich spielend leicht in Wasser; die Ausbeute beträgt etwa 8 g. Die von den Krystallen entfallene alkoholische Mutterlauge wird zur Wiedergewinnung des Restes Cinchomeronsäure durch Wasserdampf von Alkohol befreit, dann mit Salpetersäure übersättigt, auf dem Wasserbade völlig eingedampft und darauf mit kaltem Wasser verrührt, wobei der Salpeter in Lösung geht und die Cinchomeronsäure als farbloses Pulver hinterbleibt.

¹⁾ H. Strache, Monatsh. f. Chem. 11, 142 [1890].

Zur Ueberführung in die Glycinverbindung rührt man je 5 g Cinchomeronimidkalium und Chloressigester in einem etwa 15 mm weiten Reagensglase mit einem Glasstabe durcheinander und erhitzt auf ca. 137° (am bequemsten in der Weise, dass man es in ein weiteres Reagensglas hängt, in welchem Xylol siedet); nach etwa 30 Minuten sind die Blättchen des Kaliumsalzes verschwunden, besonders wenn man die Masse zeitweilig durchrührt; dabei kocht sie unter Selbsterwärmung (bis ca. 160°) auf und verwandelt sich in ein dunkles, dünnflüssiges Product, welches erst ganz allmählich — nach Stunden — völlig erstarrt. Der Körper wird — erstarrt oder auch noch flüssig — mit Petroläther verrieben, wobei er in ein dunkelbraunes Pulver übergeht, das man absaugt und auf Thon völlig trocknet. Dann wird es mit ca. 400 ccm Lignoïn am Rückflusskühler unter tüchtigem Schütteln gekocht. Aus dem heiss filtrirten Auszug scheiden sich beim Abkühlen mit Eis sternförmig gruppirte Nadeln der gewünschten Verbindung ab. Zur Analyse wurde der

Cinchomeronylglycinester, $C_5H_3N(CO)_2N.CH_2.CO_2C_2H_5$, aus kochendem Wasser, in welchem er ziemlich löslich ist und aus dem er in flachen, glitzernden Nadelchen vom Schmp. 101° anschießt, umkrystallisirt.

0.1610 g Sbst.: 0.3317 g CO_2 , 0.0652 g H_2O .

$C_{11}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 56.41, H 4.27.

Gef. » 56.19, » 4.50.

Die Ausbeute beträgt etwa $\frac{2}{3}$ vom Gewicht des angewandten Kaliumsalzes, d. h. nur etwa 50 pCt. der Theorie. Die dunkel gefärbten Nebenproducte bleiben mit dem Chlorkalium beim Auskochen mit Lignoïn ungelöst.

Cinchomeronylglycinester und Natriummethylat.

Eine warme Lösung von 5 g des genannten Esters in 20 ccm Holzgeist wird mit einer Lösung von 1.2 g Natrium in 40 ccm Holzgeist vermischt und die sofort gelb gewordene Flüssigkeit im geschlossenen Gefäß — am bequemsten in einem Kupferkolben — 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, wobei sie zu einem gelbgrünen Krystallbrei geseht, der das in Holzgeist nicht oder schwer lösliche Natriumsalz einer neuen Verbindung darstellt. Man fügt nun das mehrfache Volumen lauwarmen Wassers hinzu, wodurch alles mit gelbgrüner Farbe in Lösung geht. Beim Uebersättigen mit verdünnter Essigsäure entfärbt sich die Lösung und scheidet einen hellgelben, aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlag aus, welcher nach dem Abwaschen eine schuppige Masse (3.2 g) darstellt und für die spätere Umsetzung genügend rein ist. Der für die Analyse bestimmte Antheil wurde zwei Mal aus der 600—700-fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisirt und bildete dann hellgelbe, flache, spitze

Nädelchen resp. Schüppchen; sie schmelzen bei 206—208° unter starkem Aufschäumen und Schwärzung. Nach dem Trocknen bei 150° wurden sie analysirt.

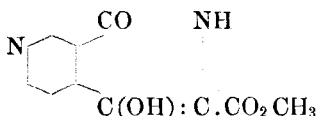
0.1619 g Sbst.: 0.3230 g CO₂, 0.0561 g H₂O. — 0.1569 g Sbst.: 16.6 ccm N (16°, 761 mm).

C₁₀H₈O₄N₂. Ber. C 54.55, H 3.64, N 12.73.

Gef. » 54.41, » 3.85, » 12.40.

Mitbin ist, wie beim Phtalylglycinäthylester¹⁾, durch das Natrium-methylat nicht nur eine Umlagerung, sondern auch ein Austausch des Aethyls durch Methyl bewirkt worden, sodass

1.4.3-Dioxyopyrincarbonosaures Methyl,



vorliegt.

Der Ester löst sich in fixem und kohlen-saurem Alkali leicht mit schwefelgelber Farbe auf; ebenso in Ammoniak, scheidet sich aber aus Letzterem beim Eindampfen, indem Ammoniak entweicht, wieder aus.

Verhalten des Esters gegen Brom- und Jod-Wasserstoff.

Wie nach den Erfahrungen beim Dioxyisochinolin-carbonester zu erwarten war, wird der neue Ester durch beide Säuren beim Kochen verseift und verliert dabei gleichzeitig die Elemente der Kohlensäure: die Jodwasserstoffsäure bewirkt bei längerer Einwirkung oder gesteigerter Temperatur ausserdem noch eine Reduction, deren Verlauf von den Versuchsbedingungen abhängt.

1. Bromwasserstoffsäure (10 ccm, $d = 1.49$) wird mit 1 g des Methylesters zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht: es entsteht zunächst eine gelbgrüne Lösung, Kohlensäure und Brommethyl entweichen, und es scheiden sich schon während des Kochens gelbe, krystallinische Körner aus, deren Menge beim Erkalten noch etwas zunimmt. Die Krystalle, ein Bromhydrat, werden abgesogen und in kaltem Wasser gelöst; diese Lösung entfärbt sich auf Zusatz von Natriumacetatlösung und geseht sodann zu einem Brei graugelber feiner Schuppen (A).

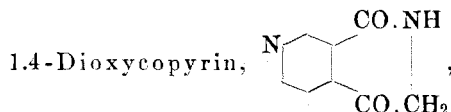
Zu demselben Product gelangt man, wenn man

2. Jodwasserstoffsäure (10 ccm, Sdp. 127°) mit 2 g Dioxyopyrincarbonester 1 Stunde kocht, nach völligem Erkalten der

¹⁾ Diese Berichte 33, 984 [1900].

Flüssigkeit das abgeschiedene orangerothe Jodhydrat absaugt, Letzteres in warmem Wasser unter Zusatz von Schwefligsäure auflöst und die citronengelbe Lösung mit Natriumacetat versetzt, worauf sich die neue Substanz in hellschwefelgelben Nadelchen (B) abscheidet, die man absaugt, erst im Vacuum über Schwefelsäure und dann bei ca. 60° trocknet.

Die Analysen lassen erkennen, dass sowohl in (A) wie in (B) ein noch nicht reines



vorliegt.

A) 0.1597 g Sbst.: 0.3341 g CO₂, 0.0599 g H₂O. — 0.1648 g Sbst.: 0.3454 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 0.1324 g Sbst.: 20.2 ccm N (16.5°, 743 mm).

B) 0.1754 g Sbst.: 0.3727 g CO₂, 0.0623 g H₂O.

C₈H₆N₂O₂. Ber. C 59.26, H 3.70, N 17.32.
Gef. » 57.06, 57.16, 57.95, » 4.17, 4.06, 3.95, » 17.41.

Eine weitere Reinigung der Base war nicht zu erzielen, da sie sich nicht ohne Zersetzung in etwas grösseren Mengen umkrystallisiren liess: Sie löst sich zwar in kochendem Wasser, schiebst aber daraus in missfarbenen Krystallen an, während sich die Mutterlauge violett färbt. Diese Verfärbung konnte auch nicht vermieden werden, als man die Lösung unter Luftabschluss in einer Kohlensäureatmosphäre bewerkstelligte.

Die Base wird ferner nicht nur von verdünnten Säuren, sondern auch von fixem und kohlen saurem Alkali, sowie von Ammoniak leicht aufgenommen; die alkalische Lösung ist zunächst orangegelb gefärbt und erleidet an der Luft eine Veränderung, von der weiter unten die Rede sein wird.

Die Base löst sich ferner in heissem Alkohol, nicht in Essigester oder Aceton, und färbt sich beim Kochen mit Pseudocumol roth, ohne in Lösung zu gehen. Auf dem Uhrglas erhitzt wird sie unter Ausstossung eines gelben Rauches schwarz, ohne zu schmelzen. Im Capillarrohr färbt sie sich von etwa 195° an bräunlich, bei höherer Temperatur (ca. 220°) allmählich violettbraun, und schliesslich (ca. 240°) tiefbraun ohne sichtbare Schmelzung.

Das Chlorhydrat der Base fällt durch starke Salzsäure in orangegelben Schüppchen aus, das Bromhydrat zeigt ähnliche Färbung, das Jodhydrat stellt orangerothe Krystalle dar. In der Lösung des Chlorhydrats erzeugt Chlorgold eine krystallinisch-körnige, röthliche Fällung, durch Platinechlorid wird das Chloroplatinat und durch $\frac{1}{10}$ -n.-Natriumpikratlösung das Pikrat krystallinisch gefällt.

Die beiden letzteren Salze wurden, da die oben angeführten Analysen der freien Base nur annähernd stimmende Werthe ergeben hatten, ebenfalls der Analyse unterworfen und zwar mit besserem Erfolg.

Das Chloroplatinat, $(C_8H_6N_2O_2)_2H_2PtCl_6$, bildet orangerothe Nadeln, die beim Trocknen (100°) mahagonibraun und oberhalb 200° tiefdunkel werden.

0.3392 g Sbst.: 0.3267 g CO_2 , 0.0657 g H_2O . — 0.1702 g Sbst.: 0.0447 g Pt. — 0.2346 g Sbst.: 15.7 ccm N (18° , 758 mm).

$C_{16}H_{14}N_4O_4PtCl_6$. Ber. C 26.19, H 1.91, N 7.64, Pt 26.47.

Gef. » 26.26, » 2.15, » 7.74, » 26.26.

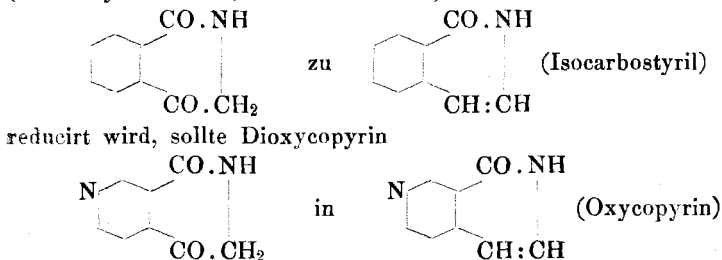
Das Pikrat, $(C_8H_6N_2O_2)C_6H_3N_3O_7$, orange- bis bräunlichgelbe, flache Nadeln und Tafeln, färbt sich bei 100° orangeroth und wurde daher zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet; es sintert bei 195° unter Schwärzung zusammen.

0.1036 g Sbst.: 0.1631 g CO_2 , 0.0260 g H_2O .

$C_{14}H_9O_9N_5$. Ber. C 42.97, H 2.30.

Gef. » 42.94, » 2.78.

Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Dioxycopyrin bei erhöhter Temperatur im Druckrohr wurde studirt in der Hoffnung, dass die Reaction in ähnlicher Weise wie beim 4-Oxyisocarbostyryl (= Dioxysisochinolin) verlaufen würde; wie Letzteres



übergehen.

Der Versuch verlief wie folgt.

5 g Dioxycopyrincarbonester wurden durch 1-stündiges Kochen mit 25 ccm farbloser Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° im Kolben am Rückflusskühlrohr zunächst verseift und entcarboxylirt, dann der gesammte Kolbeninhalt in ein Einschlussrohr übergefüllt, mit 2.5 g rothem Phosphor vermischt und dann 2 Stunden auf 170° erhitzt. Der Rohrinhalt gab, mit 25 ccm Wasser verdünnt, vom Phosphor abfiltrirt und im Vacuum bei etwa 70° von Jodwasserstoff befreit, einen gelblichen Syrup. Diesen verrührte man mit einer kleinen Menge warmen Wassers, worauf sich beim Reiben und Stehenlassen allmählich ein farbloses, schneeweisses Krystallpulver abschied; es bestand aus wohlausgebildeten, glasglänzenden Prismen (A), denen aber gefiederte Krystalle von Jodammonium beigemischt waren, wenn die

zusetzte Wassermenge zu gering war. Die Menge von A betrug etwa 3 g; es wurde auf Thon abgesogen.

(A) stellt ein äusserst leicht in Wasser lösliches Jodhydrat dar. Zur Ueberführung in das entsprechende Chlorid wurde es in wässriger Lösung mit Chlorsilber geschüttelt, das Filtrat vom Chlorsilber mit Ammoniak schwach übersättigt, eingedampft, mit Wasser aufgenommen, von einigen bräunlichen Flocken abfiltrirt und heiss mit Kupfervitriollösung versetzt. Es entstand zunächst eine gelbgrünliche Fällung, die auf weiteren Kupfersulfatzusatz in Lösung ging, wonach sich beim weiteren Erwärmen ein schiefergraues, pulveriges Kupfersalz abschied. Dieses wurde, in heissem Wasser aufgeschlämmt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt; das Filtrat vom Schwefelkupfer hinterliess, auf dem Wasserbade verdampft, eine krystallinische Kruste (0.6 g), welche sich sehr leicht in Wasser, auch in Alkohol löste und aus wenig Essigester in kurzen, derben Nadeln vom Schmp. 136—136.5° anschoss.

Die Analyse der Substanz:

0.1518 g Sbst.: 0.3510 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₈H₉NO₂. Ber. C 63.57, H 5.96.

Gef. » 63.06, » 6.20,

deutet auf die Formel C₈H₉NO₂, die durch die Analysen des Goldsalzes bestätigt wurde. Letzteres, C₈H₉NO₂·HAuCl₄, bildet goldglänzende Schuppen, löst sich mässig in Wasser und wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

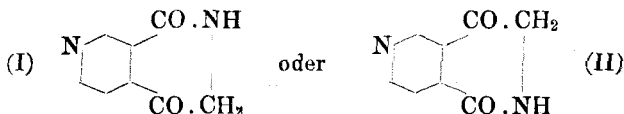
0.3436 g Sbst.: 0.2454 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.4530 g Sbst.: 0.1821 g Au. — 0.3165 g Sbst.: 8.4 ccm N (16°, 751 mm).

C₈H₁₀NO₂AuCl₄. Ber. C 19.55, H 2.04, N 2.85, Au 40.12.

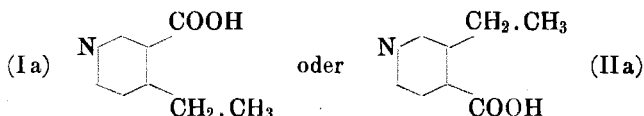
Gef. » 19.48, » 2.20, » 3.07, » 40.20.

Das leicht lösliche Chlorhydrat des Körpers C₈H₉NO₂ krystallisiert bei genügender Concentration in sargähnlichen Gebilden; seine Lösung giebt mit $\frac{1}{10}$ -n.-Natriumpikrat ein Pikrat in langen, citronengelben Nadeln, welche offenbar Krystallwasser enthalten, da sie lufttrocken auf dem Wasserbade zunächst schmelzen, dann wieder erstarren und nun erst bei 139—140° unter vorangegangener Sinterung schmelzen. Der Körper C₈H₉NO₂ ist auch in alkalischen Medien löslich; seine ammoniakalische Lösung giebt mit Kupfervitriol eine blaue Fällung, die sich beim Kochen in ein blauvioletttes Krystallpulver verwandelt.

Das Gesamtverhalten lässt erkennen, dass die Substanz C₈H₉NO₂ die Carbonsäure einer Pyridinbase darstellt; da sie aus dem Dioxycopyrin, für welches die Formeln:



in Betracht kommen, durch Reduction hervorgegangen ist, kann nur eine Aethylpyridincarbonsäure, und zwar entweder



vorliegen.

Um zwischen Ia und IIa zu entscheiden, wurde die Substanz $C_8H_9NO_2$ der Destillation mit Kalk unterworfen, wobei unter Austritt von Kohlensäure, je nachdem Ia oder IIa zutraf, entweder 4- oder 3-Aethylpyridin zu erwarten war.

Die Destillation mit Kalk lieferte ein braunes, pyridinähnlich riechendes Destillat; es wurde mit Salzsäure gelöst, völlig eingedampft und der dabei verbleibende Syrup, welcher krystallinisch erstarrte, in Wasser gelöst und mit sehr wenig Sublimatlösung versetzt, wobei eine Emulsion entstand, die sich zu einem zähen, schwarzen Harz verdichtete. Die davon abgegossene Flüssigkeit gab mit mehr Sublimat eine krystallinische Fällung, welche abgesogen und mit Kalilauge destilliert wurde. Das dabei gewonnene Destillat, in welchem farblose, pyridinähnlich riechende Tröpfchen schwammen, gab beim Eindampfen mit Salzsäure eine hygroskopische Salzmasse, aus welcher durch Sublimat, Chlorgold und Natriumpikrat die entsprechenden Salze hergestellt und auf ihren Schmelzpunkt geprüft wurden; die beobachteten Schmelzpunkte sind in der letzten Columne folgender Tabelle aufgeführt:

	3-Aethylpyridin	4-Aethylpyridin	Beobachtet
R. HCl. 2 HgCl ₂	131—132 ⁰	150—152 ⁰	150—151 ⁰
R. HAuCl ₄	130 ⁰	145 ⁰	147—148 ⁰
Pikrat	128—130 ⁰	163 ⁰	168 ⁰

Hiernach kann kein Zweifel sein, dass die fragliche, bei der Kalkdestillation erhaltene Base 4-Aethylpyridin ist. Daraus folgen weiter für die Carbonsäure die Formel Ia und die Bezeichnung

4-Aethylpyridin-3-carbonsäure,

ferner für das Dioxycopyrin die Formel I, und wird die weiter oben getroffene Wahl zwischen den beiden Formeln des Dioxycopyrin-carbonesters gerechtfertigt.

Oxydation des Dioxycopyrins.

Aehnlich dem analog gebauten 2.4-Dioxyisochinolin (4-Oxyisocarbostyryl), welches in alkalischer Lösung schon durch den Luft-sauerstoff zum schön gefärbten Carbindigo oxydirt wird¹⁾, verwandelt sich Dioxycopyrin unter gleichen Bedingungen in eine gefärbte Sub-

¹⁾ Diese Berichte 33, 996 [1900].

stanz, die aber nicht nur saure Eigenschaften, wie das Carbindigo, sondern auch basische Eigenschaften aufweist.

Wie bereits weiter oben angeführt, löst sich das Dioxycopyrin in fixem und kohlensaurem Alkali oder Ammoniak mit orangegelber Farbe auf.

Erwärmt man die orangegelbe Lösung in verdünnter Soda auf dem Wasserbade, so färbt sie sich bald dunkelroth bis violetroth und scheidet von der Oberfläche aus rothbraune, grünschimmernde Häute (Natriumsalz) ab, deren Menge beim Umrühren und Einengen zunimmt. Ist die Mutterlauge farblos oder schwach röthlich geworden, so wird das Ungelöste abfiltrirt, mit Sodalösung gewaschen, abgesogen, dann in Wasser verrührt und aufgeköcht, wobei es grösstentheils mit tiefvioletter Farbe in Lösung geht; Letztere wird mit Salzsäure stark übersättigt, wodurch ihre Farbe in orangeroth bis orangegelb umschlägt, und nunmehr auf freiem Feuer stark eingedampft; schon während des Kochens scheidet sich ein granatrothes Krystallpulver (Chlorhydrat) aus, das man abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure wäscht, erst über Kalk und dann bei 100° trocknet.

Zu demselben gefärbten Chlorhydrat gelangt man schneller, wenn man 1 g Dioxycopyrin in 25 ccm Wasser und 5 ccm 33-proc. Kalilauge heiss mit einer Lösung von 0.6 g Kaliumpersulfat versetzt und zur tiefbraunroth gewordenen Mischung etwa 25 ccm 33-proc. Kalilauge giebt, worauf sich beim Erkalten ein braunes, goldig schimmerndes Kaliumsalz als feiner, krystallinischer Schlamm abscheidet; dies wird abgesogen und wie das zuvor erwähnte Natriumsalz in heissem Wasser gelöst, mit Salzsäure stark übersättigt und eingengt, bis sich das granatrothe Chlorhydrat (ca. 0.12 g) abscheidet.

Letzteres Salz erscheint unter dem Mikroskop als flache, beiderseits zugespitzte, orangegelbe Nadeln, die oft zu Drusen vereinigt sind.

Wäre die Oxydation analog derjenigen des 4-Oxyisocarbostyrils, $C_9H_7NO_2$, zu Carbindigo, $C_{18}H_{10}N_2O_4$, verlaufen, so müsste die aus dem Dioxycopyrin, $C_8H_6N_2O_2$, entstandene Base die Formel $C_{16}H_8N_4O_4$ besitzen, ihr Chlorhydrat also $C_{16}H_8N_4O_4 \cdot 2HCl$ sein. Den nachstehenden Analysen zufolge scheint aber ein um H_2 reicheres Salz: $C_{16}H_{10}N_4O_4 \cdot 2HCl$, vorzuliegen.

0.1513 g Sbst.: 0.2664 g CO_2 , 0.0463 g H_2O . — 0.1637 g Sbst.: 0.1197 g AgCl. — 0.1171 g Sbst.: 0.2086 g CO_2 , 0.0381 g H_2O .

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

$C_{16}H_{10}N_4O_4 \cdot 2HCl$. » » 48.61, » 3.04, » 18.97.

Gef. » 48.02, 48.58, » 3.40, 3.61, » 18.07.

Eine Base $C_{16}H_{10}N_4O_4$ würde aus dem Dioxycopyrin nach der Gleichung



entstanden sein.

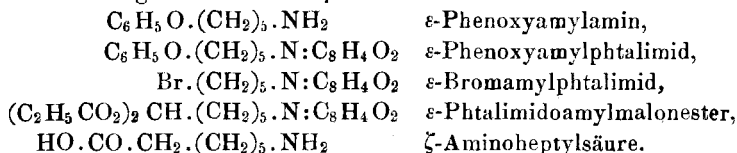
Das Chlorhydrat löst sich in heissem Wasser nicht völlig unter Abscheidung von bräunlichen Flocken auf, die aber auf Zusatz von etwas Salzsäure ebenfalls in Lösung gehen; es scheint also hydrolytische Spaltung zu erleiden. Die Lösung des Chlorhydrats giebt 1. auf vorsichtigen Zusatz von Natriumacetat eine rostfarbene, schlammige Fällung, in welcher vielleicht die freie Farbbase vorliegt; 2. mit wenig Kali zunächst eine gleiche Fällung, die durch etwas mehr Kali mit blutrother Farbe sich löst; fährt man mit dem Zusatz von Kali fort, so wird die Lösung farblos, während sich das in Kali schwerlösliche Kaliumsalz abscheidet, das im durchfallenden Licht roth ist und im reflectirten Goldglanz zeigt.

216. Albert Manasse: Synthese der ζ -Aminoheptylsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Unter Anlehnung an die von S. Gabriel und Th. A. Maass¹⁾ ausgeführte Synthese der ε -Amidocaprinsäure habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel die nachstehend beschriebene ζ -Amidosäure synthetisirt, und zwar auf einem Wege, dessen einzelne Stadien aus den folgenden Zwischenproducten ersichtlich sind:



Die Untersuchung ist bereits im Sommer 1900 abgeschlossen worden. In der Zwischenzeit hat O. Wallach²⁾ dieselbe Säure beschrieben, der sie auf ganz anderem Wege, nämlich über das Suberon, erhalten hat.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 1266 [1899]; in der daselbst gegebenen Zusammenstellung der stickstoffhaltigen heptacyclischen Verbindungen fehlt der Körper $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH.CH_2 \\ NH.CH_2 \end{array} \right\rangle CH_2$ (Hinsberg, Ann. d. Chem. **287**, 220), auf den mich Hr. O. Hinsberg freundlichst aufmerksam gemacht hat.

Inzwischen sind noch andere stickstoffhaltige, heptacyclische Körper bekannt geworden, so das Trimethylenäthylendiamin, $NH \left\langle \begin{array}{c} (CH_2)_2 \\ (CH_2)_3 \end{array} \right\rangle NH$ (Leop. Bleier, diese Berichte **32**, 1826 [1899] und C. C. Howard und W. Marckwald, ebenda 2040) sowie Carbodiaminobiphenyl, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH.CO.NH \\ \end{array} \right\rangle C_6H_4$ von v. Niementowski (ebenda **34**, 3330 [1901]). Gabriel.

²⁾ Ann. d. Chem. **312**, 206.