

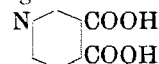
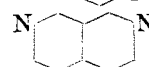
Elementen der Cer-Gruppe durch Oxalsäure gefällt wird. Dies macht die Trennung unbequem. Aehnlich verhalten sich übrigens viele Schwermetalle. Selbst Kalk ist von Lanthan auf diese Weise nicht zu trennen. Als analytischen Behelf kann ich die Zinkoxydmethode nicht warm genug empfehlen. Ich habe sie vielfach mit Lösungen von quantitativ genau bekannter Zusammensetzung controllirt. Die Permanganatlösung muss selbstredend auf reines Cer eingestellt sein.

477. S. Gabriel und J. Colman: Abkömmlinge der Cinchomeronsäure. II.

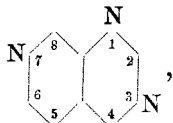
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 29. Juli 1902.)

In unserer ersten Abhandlung¹⁾ über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand haben wir gezeigt, wie man von der Cinchomeronsäure,

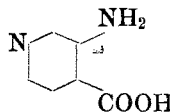

 zu sauerstoffhaltigen Derivaten des Copyrins,
 
 (= 2,6-Benzodiazins), gelangen kann.

Die vorliegende Mittheilung beschäftigt sich mit einigen Abkömmlingen eines ebenfalls bicyclischen Körpers folgender Constitution:



d. h. eines 1,3,7-Benzotriazins, welches wir Copazolin nennen wollen, und dessen Substitutionsproducte nach Maassgabe der eingeschriebenen Ziffern bezeichnet werden sollen.

Als Ausgangsmaterial diente uns die aus Cinchomeronsäure erhaltliche, der Anthranilsäure analog gebaute 3-Aminopyridin-4-carbonsäure,

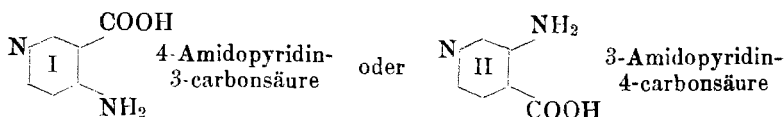

 Letztere ist zwar bereits von S. Blumenfeld²⁾ beschrieben worden. Wir haben aber einen bequemeren Weg der Darstellung aufgefunden, den wir zunächst schildern wollen, um zugleich einige Ergänzungen resp. Correcturen der älteren Angaben einzufügen.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1358 [1902].

²⁾ Monatsh. für Chem. 16, 703 [1895]. — Diese Berichte 28, R. 907 [1895].

I. Cinchomeronimid¹⁾ und Kaliumhypobromit.

Reagiren diese beiden Körper in ähnlicher Weise wie Phtalimid und Alkaliypobromit auf einander, aus denen sich bekanntlich Anthranilsäure bildet, so muss



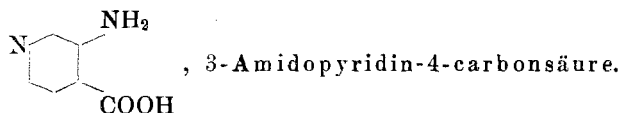
entstehen.

Beide sind bekannt; die Säure II ist von S. Blumenfeld (s. oben) vor einigen Jahren dargestellt, die Säure I erst vor Kurzem von A. Kirpal²⁾ beschrieben worden.

Unsere Versuche verliefen wie folgt:

Man löst 16 g Brom in 280 ccm 10-procentiger Kalilauge auf. In 116 ccm dieser »Bromlauge« trägt man unter Schütteln 6 g fein gepulvertes Cinchomeronimid ein, welches sehr schnell in Lösung geht; dann werden 70 ccm 10-procentiger Kalilauge zugefügt. Erwärmt man jetzt das Gemisch nur wenige Minuten auf 80°, so hat es die Fähigkeit verloren, beim Uebersättigen mit Salzsäure freies Brom zu geben. Die Flüssigkeit wird nunmehr abgekühlt und mit Eisessig bis zur deutlich sauren Reaction versetzt. Es scheidet sich beim Reiben ein Krystallmehl ab, welches man nach mehrstündigem Stehenlassen abfiltrirt. Die nämliche Substanz lässt sich auch durch Einleiten von Schwefligsäure ausfällen.

Die Substanz wird zur Reinigung aus viel siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, aus dem sie in fast farblosen, schwach gelblichen, flachen Nadeln anschießt. Den Analysen zufolge liegt, wie erwartet, eine Amidopyridincarbonsäure vor, und zwar, wie die weitere Untersuchung zeigt,



0.1981 g Sbst.: 0.3778 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.1429 g Sbst.: 25 ccm N (16.5°, 763 mm).

C₆H₆N₂O₂. Ber. C 52.17, H 4.34, N 20.29.

Gef. » 52.01, » 4.41, » 20.51.

¹⁾ Zur Bereitung grösserer Mengen des Cinchomeronimids haben wir die früher (diese Berichte 35, 1359 [1902]) vorgeschlagenen Quanten erheblich erhöht, nämlich etwa je 20 g trocknes, cinchomeronsaures Ammonium auf 230° erhitzt und je 10 g des so erhaltenem rohen Imids aus kleinen, mit erweitertem Ansatzrohr versehenen Siedekölbchen destillirt.

²⁾ Monatsh. für Chem. 23, 242 [1902].

Die Säure verflüchtigt sich, auf dem Uhrglase vorsichtig erhitzt, völlig in weissen Dämpfen, die sich an den kälteren Stellen des Glases zu einem krystallinischen Pulver verdichten; schnell erhitzt schmilzt ein Theil unter Schäumen zu einer dunklen Flüssigkeit zusammen, die fast völlig verdampft.

Nach Blumenfeld, der die genannte Säure aus Cinchomeronsäureamid und Kaliumhypobromit neben sogenanntem Cinchomeronazid¹⁾ erhalten hat, soll sie im Röhrchen bei 240° sich schwärzen und bei 280° unter Gasentwicklung schmelzen; unser Präparat sinterte ohne vorangehende Schwärzung von etwa 300° ab und schmolz bei etwa 308° unter Schäumen; begreiflicher Weise variirt der Schmelzpunkt, da die Substanz sich zersetzt, mit der Schnelligkeit des Erhitzens; so beobachteten wir 306—307°, 308°, 310°.

Die Substanz löst sich leicht in Säuren und Basen. Ihr Chlorhydrat, farblose, flache Nadeln, sintert langsam von ca. 225° an und schmilzt unter Aufperlen bei 244—245° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit (Blumenfeld: 238—240°).

Das gelbliche Nitrat schmilzt bei 196—197° unter starkem Schäumen und Dunkelrothfärbung. (Nach Blumenfeld: 182—184°).

Die ammoniakalische Lösung der Säure verliert beim Eindampfen das Ammoniak.

Die Ausbeute an Amidosäure beträgt etwa 46 pCt. des angewandten Imids.

Angesichts der Abweichungen in den Schmelzpunkten glaubten wir anfangs, dass unsere Säure von der Blumenfeld'schen verschieden, also 4-Amidopyridin-3-carbonsäure wäre, die zu der Zeit, als wir unsere Versuche ausführten, von Kirpal (s. oben) noch nicht beschrieben war.

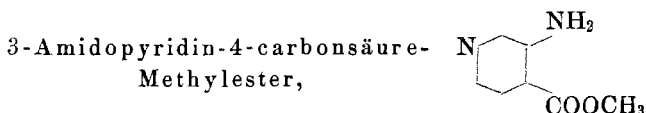
Um daher die Stellung der Amidogruppe zu ermitteln, erhitzen wir die Säure (ca. 0.5 g) im Reagensrohr vorsichtig über freier Flamme; dabei condensirte sich oberhalb eines gelblichen Sublimates ein farbloses Oel, welches in Wasser gelöst, mit Kali wieder abgeschieden und mit Benzol extrahirt, nach dem Verjagen des Benzols zu einer Krystallmasse vom Schmp. 62—64° erstarrte; sie löste sich in Wasser mit stark alkalischer Reaction und lieferte ein hyazinthrothes Goldsalz vom Schmp. 223°; somit liegt 3-Amidopyridin vor.

In weit besserer Ausbeute wird das 3-Amidopyridin vom Schmp. 62—64° erhalten, wenn man die Säure mit Kalk destillirt. Aus der 4-Amidopyridin-3-carbonsäure entsteht dagegen nach Kirpal beim Erhitzen 4-Amidopyridin vom Schmp. 154°.

Zur weiteren Charakterisirung haben wir die 3-Amidosäure in den Methylester verwandelt.

¹⁾ Siehe weiter unten unter III.

Zu dem Ende wurden 2 g Amidosäure in 40 ccm Methylalkohol aufgeschlämmt und Salzsäuregas bis zur Sättigung und darauf noch weiter unter Erwärmen etwa 15 Minuten lang eingeleitet; alsdann destillierte man den Holzgeist im Wasserbade ab, löste das zurückgebliebene Oel in Wasser und fügte krystallisirte Soda in geringem Ueberschuss hinzu, wobei ein Krystallbrei entstand. Dieser wurde mit Chloroform geschüttelt, welcher beim Verdunsten ein bald erstarrendes Oel (1 g) hinterliess. Aus 50 ccm siedendem Ligroin unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, stellt der



lange, schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 86—87° dar.

0.1823 g Subst.: 0.3681 g CO₂, 0.0853 g H₂O.

C₇H₈N₂O₂. Ber. C 55.26, H 5.26.

Gef. » 55.07, » 5.20.

Der Ester löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, auch in warmem Wasser, und liefert in salzsaurer Lösung ein Goldsalz in gelben Nadeln und ein Platinsalz in octaëderähnlichen Krystallen.

Aus seiner Lösung in lauwarmem Wasser scheidet er sich in farblosen, langen, seidenglänzenden Nadeln ab, welche ein Hydrat, C₇H₈N₂O₂ + H₂O, darstellen, die schon im Vacuum über Schwefelsäure ihr Wasser abgeben, wobei sie trübe werden.

0.1581 g lufttrockne Subst. verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0.0172 g Wasser.

C₇H₈N₂O₂ + H₂O. Ber. H₂O 10.59. Gef. H₂O 10.88.

Schnell erhitzt, schmilzt das Hydrat im Capillarrohr bei etwa 50°; langsam erhitzt, verliert es zuvor das Wasser und zeigt dann den Schmp. 86—87°.

Der isomere Methylester der 4-Amidopyridin-3-carbonsäure (γ -Amidonicotinsäure) schmilzt nach A. Kirpal¹⁾ viel höher, nämlich bei 173°.

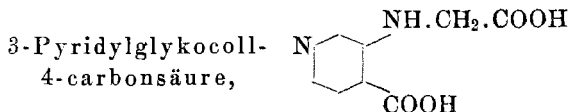
Umsetzungen der 3-Amidopyridin-4-carbonsäure.

1. Mit Chloressigsäure.

Eine Lösung von 0.7 g der Amidosäure, 0.5 g Chloressigsäure und 0.9 g Soda in 25 ccm Wasser wird zwei Stunden lang erwärmt und nach dem Erkalten mit Salzsäure schwach übersättigt, worauf sich beim Reiben ein gelbes Krystallpulver (0.7 g) abscheidet, das aus

¹⁾ Loc. cit.

siedendem Wasser in hellgelben, beiderseitig zugespitzten, langen Nadeln anschießt und aus



besteht, die mit 1 Mol. Wasser krystallisirt.

0.1808 g Sbst.: 0.0767 g H₂O, 0.2974 g CO₂. — 0.1625 g Sbst.: 18.6 ccm N (20.5°, 762 mm).

C₈H₈N₂O₄ + H₂O. Ber. C 44.86, H 4.67, N 13.08.
Gef. » 44.86, » 4.71, » 13.16.

Die Säure verwandelt sich bei ca. 160° unter starkem Schäumen in eine gelblich braune, trübe Flüssigkeit, welche bei stärkerem Erhitzen (von ca. 180° an) allmählich schwarz wird.

Wenn man die Säure in Ammoniak löst, den Ueberschuss desselben wegkocht und nun die Lösung heiss mit Silbernitratlösung versetzt, so scheidet sich beim langsamen Erkalten ein Silbersalz in citronengelben, beiderseits zugespitzten Nadeln ab; ihrem Silbergehalt zufolge liegt gegen Erwartung ein Salz mit nur einem Atom Silber, und zwar mit 1 Mol. H₂O, vor.

0.3294 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.1126 g Ag. — 0.2073 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.0712 g Ag.

C₈H₇N₂O₄Ag + H₂O. Ber. Ag 33.64. Gef. Ag 34.18, 34.30.

Unter der Vermuthung, dass beim Kochen der ammoniakalischen Lösung auch die Hälfte des gebundenen Ammoniaks entwichen wäre, wurde die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einer flachen Schale stehen gelassen, bis sie nicht mehr nach Ammoniak roch, und dann mit Chlorbaryum versetzt: es fiel als gelbes Krystallpulver ein Baryumsalz aus, welches aber ebenfalls nur 1 Aeq. Baryum enthielt.

0.3139 g Sbst. (bei 100° entwässert): 0.1370 g BaSO₄.

C₈H₇N₂O₄ba. Ber. Ba 25.99. Gef. Ba 25.67.

Dasselbe Salz wurde auch erhalten, als man die Säure mit überschüssigem Barytwasser kochte, dann nach dem Erkalten den Ueberschuss durch Kohlensäure entfernte, das Filtrat vom Baryumcarbonat einengte und erkalten liess.

0.3593 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 100° 0.0342 g und lieferten 0.1392 g BaSO₄.

C₈H₇N₂O₄ba + ½H₂O. Ber. H₂O 9.30. Gef. H₂O 9.52.

C₈H₇N₂O₄ba. Ber. Ba 25.99. Gef. Ba 25.16.

Demnach ist die Säure thatsächlich einbasisch; eine der Carboxylgruppen dürfte also intramolekular durch den Pyridinstickstoff abgesättigt sein.

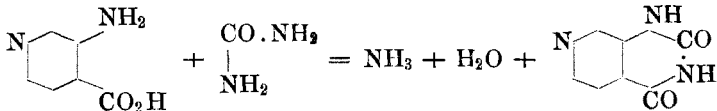
2. Mit Harnstoff.

Eine innige Mischung von 1 g Amidopyridincarbonsäure und 0.75 g Harnstoff wird auf 170° (Pseudocumoldampf) 3 Stunden lang erhitzt, wobei schwaches Schäumen unter Abgabe von Wasser und Ammoniak eintritt und eine graue, poröse Masse resultirt. Zur Reinigung löst man sie in heissem, salzsäurehaltigem Wasser und schlägt sie daraus durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak als schwach gelbliches, feines, mikrokrySTALLINISCHES Pulver nieder.

Den Analysen zufolge

0.1922 g Stbst.: 0.3653 g CO₂, 0.0565 g H₂O.
 C₇H₅N₃O₂. Ber. C 51.53, H 3.07.
 Gef. » 51.84, » 3.27.

hat der Körper die Formel C₇H₅N₃O₂, ist also gemäss der Gleichung:



entstanden, mithin nach der oben vorgeschlagenen Nomenclatur als
 2.4-Dioxykopazolin

zu bezeichnen.

Die Substanz löst sich leicht in verdünnter, warmer Salzsäure und fixem Alkali. Uebersättigt man die heisse, salzsaure Lösung stark mit Ammoniak, so entsteht keine Fällung, sondern eine blau fluorescirende Lösung, aus der aber beim Kochen in dem Maasse, wie das Ammoniak entweicht, die Substanz ausfällt und die Fluorescenz verschwindet.

Die Verbindung liefert ein Chlorhydrat in zarten Nadelchen, die sich leicht in warmem Wasser lösen, ein Chloroplatinat in kleinen, schief abgeschnittenen Prismen und ein Goldsalz in goldgelben, flachen Blättern, welche von ca. 225° an sintern und bei 246—248° unter schwachem Perlen zu einer rothbraunen, trüben Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Das Dioxykopazolin ist bei 430° noch nicht geschmolzen, sondern sublimirt allmählich; über freier Flamme erhitzt, sublimirt es ebenfalls, ohne zu schmelzen, und liefert einen feinen Staub, der aus krySTALLINISCHEN Körnern und Fasern besteht.

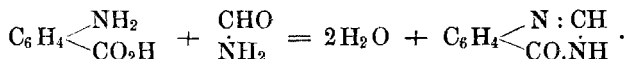
Nach Entstehung, Constitution und Verhalten stellt sich die neue Substanz dem Dioxychinazolin, C₆H₄ <math>\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}>, an die Seite, welches zuerst von P. Griess¹⁾ aus Anthranilsäure und Harnstoff bereitet

¹⁾ Beilstein's Handbuch Bd. IV, 896.

worden ist; nur fehlen dem Dioxychinazolin die basischen Eigenschaften des Dioxycopazolins, da dieses den Pyridinring, jenes den Benzolring enthält.

3. Mit Formamid.

Nach Niementowski¹⁾ kann Anthranilsäure mit Formamid leicht zu 4-Oxychinazolin condensirt werden:



Der entsprechende Versuch mit der Amidopyridincarbonsäure verlief wie folgt:

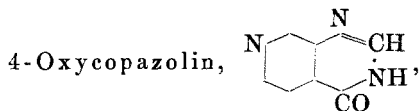
Je 4 g 3-Amidopyridin-4-carbonsäure und Formamid werden innig verrührt und auf 170° (Pseudocumoldampf) 2 Stunden lang erhitzt. Unter Aufschäumen hat sich eine poröse Masse gebildet, die man mit kaltem Wasser anrührt, absaugt und aus etwa 200 ccm siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Es scheiden sich feine, farblose, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln (3 g) aus, welche die Formel C₇H₅N₃O besitzen.

0.1910 g Sbst.: 0.3991 g CO₂, 0.0605 g H₂O.

C₇H₅N₃O. Ber. C 57.14, H 3.40.

Gef. » 56.99, » 3.52.

Der Körper ist mithin analog dem Oxychinazolin entstanden, also:



zu benennen.

Im Capillarrohr sintert er von etwa 300° an und schmilzt unter partieller Sublimation bei 315—317°; auf dem Uhrglas vorsichtig erhitzt, sublimirt er, ohne zu schmelzen; bei schnellem Erhitzen geräth ein Theil in's Schmelzen, der dann fast völlig verdampft.

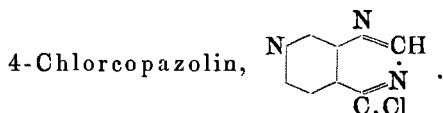
Das 4-Oxycopazolin löst sich leicht in Säuren, Alkalien und starkem Ammoniak und wird aus alkalischer Lösung durch überschüssiges Kali als Kaliumsalz in feinen Nadelchen gefällt; aus der ammoniakalischen Lösung scheidet es sich beim Eindampfen wieder ab.

Die salzsaure Lösung liefert mit Chlorplatin gelbe, schwer lösliche Nadeln, mit Chlorgold citronengelbe, zu Drusen vereinigte Blätter. Das in verdünnter Salpetersäure ziemlich schwer lösliche Nitrat bildet farblose Blätter.

¹⁾ ebenda 896.

Um aus dem Oxycopazolin die sauerstofffreie Base zu erhalten, wurde es (5 g) mit 7 g Pentachlorphosphor und 50 ccm Phosphoroxychlorid eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht; es trat dabei zwar starke Salzsäureentwicklung, aber keine Lösung und überdies starke Dunkelfärbung ein, und nach dem Abdestilliren des überschüssigen Oxychlorids im Vacuum bei 60° hinterblieb eine fast schwarze Masse, aus der sich der erwartete Chlorkörper nur schwierig isoliren liess auf demselben Wege, der weiter unten beschrieben ist.

Zweckmässiger erwies es sich, 2 g Oxycopazolin und 3 g Pentachlorphosphor mit 20 ccm Trichlorphosphor im Rohr 3 Stunden lang auf etwa 160° im Schüttelbade zu erhitzen. Der Rohrinhalt bestand jetzt aus nur bräunlichgelb gefärbten Brocken und einer farblosen Flüssigkeit; sie wurden abgesogen und in Eisbrei eingetragen, in welchem sie sich völlig lösten; nunmehr wurde die von Eisstücken erfüllte Lösung unter Aussenkühlung mit festem Natriumbicarbonat im geringeren Ueberschuss versetzt und dreimal mit Aether extrahirt. Die vereinigten Auszüge engte man im Kolben auf dem Wasserbade auf etwa 20 ccm ein und liess diese in einer Schale im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten. Dabei hinterblieb eine gelbe, krystallinische Kruste (ca. 0.8 g). Sie ist



Zur Reinigung wird es in siedendem Petroläther gelöst, aus dem es beim Abkühlen in schwach gelblichen Spiessen anschießt, die bei 110° sintern, bei 112° schmelzen.

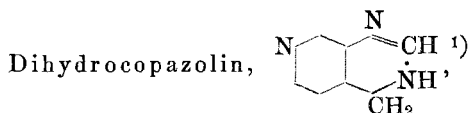
0.1265 g Sbst.: 0.1114 g AgCl.

C₇H₄N₃Cl. Ber. Cl 21.45. Gef. Cl 21.77.

Die Substanz löst sich leicht in den üblichen Mitteln, sowie in Salzsäure, jedoch nicht in kaltem Wasser; sie verflüchtigt sich beim Erhitzen völlig unter Entwicklung stechender, die Schleimhäute stark angreifender Dämpfe; ihr Staub reizt heftig zum Niesen.

Zur Reduction trägt man 1 g fein pulverisirten Chlorkörper in 10 ccm farblose, mit Jodphosphonium entfärbte, rauchende Jodwasserstoffsäure allmählich ein, welche in einem weiten Reagensglase auf —10 bis —15° abgekühlt ist und durch Rührwerk beständig bewegt wird. Nach etwa halbstündigem Rühren hat sich die braungewordene Säure mit einem graphitschwarzen Pulver (Perjodid) erfüllt; nunmehr setzt man einige Gramm gepulvertes Jodphosphonium hinzu, rührt weiter und lässt dabei die Temperatur auf 0° steigen; dabei verwandelt sich das dunkle Pulver im Verlauf einer halben Stunde in einen zarten, hellgelben Schlamm. Nachdem durch Aufgiessen auf eine

Thonplatte die Mutterlauge entfernt worden ist, schabt man das gelbe Product ab und übergießt es unter Kühlung mit etwa 10 ccm Wasser, wobei es partiell mit johannisbeerrother Farbe sich löst. Man tröpfelt nunmehr zur Lösung sammt Ungelöstem vorsichtig Ammoniak hinzu, bis der Geruch desselben beim Umrühren eben deutlich bestehen bleibt; die Färbung der Flüssigkeit ist dabei über Braun in Gelb umgeschlagen. Man filtrirt jetzt von einem hellbräunlichen, ungelöst gebliebenen Pulver ab und dampft bei gelinder Wärme unter Umrühren und mit der Vorsicht, die Ränder der Schale nicht zu überhitzen (sonst macht sich Braunfärbung bemerkbar), auf wenige Cubikcentimeter ein. Beim Erkalten krystallisirt nunmehr ein Jodhydrat (A) in derben, gelblichen Prismen (0.45 g) aus, das man auf Thon absaugt. In wenigen Tropfen Wasser gelöst, giebt es mit warmer Kalilauge ein Oel, das sehr schnell zu Krystallen erstarrt, während sich gleichzeitig ein aus kleinen Prismen bestehendes Pulver absetzt. Man saugt die Abscheidung auf Thon ab, trocknet sie im Vacuum und löst sie in wenig heissem Aceton, aus dem sie durch starkes Abkühlen ev. unter Zusatz von trockenem Aether als farbloses, aus stacheligen Kugeln bestehendes Krystallpulver ausfällt. Die Analysen dieser Substanz und ihrer Salze zeigen, dass

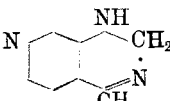


vorliegt.

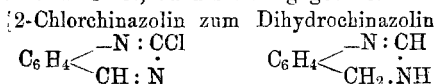
0.1233 g Sbst.: 0.2818 g CO₂, 0.0589 g H₂O. — 0.1060 g Sbst.: 0.2429 g CO₂, 0.0536 g H₂O.

C₇H₇N₃. Ber. C 63.16, H 5.26.
Gef. » 63.78, 62.50, » 5.31, 5.62.

Die Base löst sich äusserst leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction und schmilzt bei 144—145°. Ihre salzsaure Lösung giebt, eingeeengt, ein krystallisiertes Chlorhydrat; fügt man zu dieser Lösung starke, farblose Jodwasserstoffsäure, so scheidet sich in citronengelben, beiderseitig zugespitzten Nadeln das Jodhydrat, C₇H₇N₃.2HJ, ab,

1) Eventuell ist die Formel  zu berücksichtigen, doch ist

obige Formel wahrscheinlicher, da das analog gebaute



reducirt wird (S. Gabriel und R. Stelzner, diese Berichte 29, 1314 [1896]).

welches bei 260° noch nicht schmilzt, aber zwischen 260—280° allmählich dunkel wird.

0.3088 g Sbst.: 0.3729 g AgJ.

$C_7H_7N_3 \cdot 2HJ$. Ber. J 65.30. Gef. J 65.26.

Das Chloroplatinat, $C_7H_7N_3 \cdot H_2PtCl_6$, fällt in schwerlöslichen, orangegelben Kryställchen aus, welche salmiakähnliche, gefiederte Formen aufweisen und anscheinend Krystallwasser enthalten, da sie bei 100° nur sehr allmählich constantes Gewicht annehmen.

0.2156 g Sbst.: 0.0760 g Pt.

$C_7H_7N_3 \cdot H_2PtCl_6$: Ber. Pt 35.79. Gef. Pt 35.25.

Das Chloraurat, $C_7H_7N_3 \cdot 2HAuCl_4$, wurde aus dem rohen Jodhydrat (A) nach Entjoden mit Chlorsilber durch Chlorgold gefällt und bildete goldgelbe, in kaltem Wasser schwerlösliche Nadeln.

0.3384 g Sbst.: 0.1641 g Au. — 0.1754 g Sbst.: 8.4 ccm N (22°, 758 mm).
— 0.2444 g Sbst.: 0.0956 g CO₂, 0.0262 g H₂O.

$C_7H_9N_3Au_2Cl_8$. Ber. C 10.33, H 1.11, N 5.17, Au 48.47.

Gef. » 10.67, » 1.19, » 5.44, » 48.49.

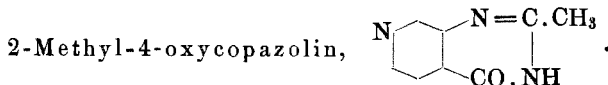
Die Base liefert ein schwer lösliches Pikrat und ein mässig lösliches Chromat als krystallinische Fällungen.

Die äusserst geringen Ausbeuten — aus Oxycopazolin werden nur 40 pCt. Chlorcopazolin und aus diesem nur ca. 15 pCt. Dihydrocopazolin erhalten — nöthigten uns, diese Versuche abzubrechen.

Wir haben aber die Condensirbarkeit der Amidosäure noch mit einem anderen Amid, nämlich

4. mit Acetamid,

geprüft. Zu dem Ende wurde ein Gemisch gleicher Mengen 3-Amidopyridin-4-carbonsäure und Acetamid 3 Stunden auf 210° (im Aethylbenzoatdampf) erhitzt; im Verlauf dieser Zeit trat zunächst unter Aufschäumen klare Lösung, dann allmählich Wiedererstarrung ein. Das Product wurde mit Wasser verrieben und das ungelöste graugelbe Pulver (0.8 g) aus kochendem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt, aus dem es in flachen, langen Nadeln vom Schmp. 288° anschoss. Sie sind das erwartete



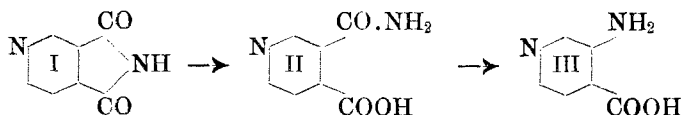
0.1734 g Sbst.: 40.7 ccm N (26°, 766 mm).

$C_8H_7N_3O$. Ber. N 26.08. Gef. N 26.21.

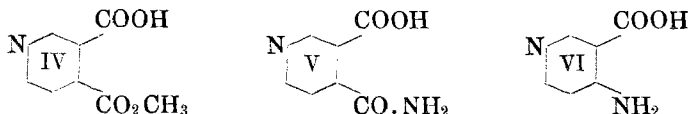
Die Substanz löst sich leicht in Säuren und Alkalien, giebt ein Platinsalz in wetzsteinähnlichen Nadeln und verflüchtigt sich beim vorsichtigen Erhitzen auf dem Uhrglase ohne vorangehende Schmelzung.

II. Cinchomeronimid und Alkali.

Da sich, wie im Vorangehenden gezeigt worden ist, bei Einwirkung der alkalischen Bromlauge aus dem genannten Imid (I) die 3-Amidopyridin-4-carbonsäure (III) bildet, war anzunehmen, dass das Imid durch Wirkung des Alkalis intermediär in eine Cinchomeronaminsäure (II) übergeht:



Diese Säure (II) ist noch unbekannt und möge Cinchomeron-3-aminsäure genannt werden. Das bereits bekannte, als Cinchomeron-4-aminsäure (V) zu bezeichnende Isomere ist zuerst von G. Goldschmiedt und H. Strache¹⁾ aus Cinchomeronsäureanhydrid und Ammoniak als Ammoniumsalz gewonnen, alsdann von A. Kirpal²⁾ aus Cinchomeronmethylestersäure (IV) und Ammoniak dargestellt und isolirt worden. Die Constitution dieses Amids wurde von demselben Autor³⁾ durch Umwandlung in 4-Amidopyridin-3-carbonsäure (= γ -Amidonicotinsäure, VI) aufgeklärt:



Die neue Cinchomeron-3-aminsäure (II) lässt sich leicht wie folgt bereiten:

Löst man 3 g feingepulvertes Cinchomeronimid in 20 ccm kaltem *n*-Kali unter Schütteln auf, so ruft unmittelbar nach erfolgter Lösung ein Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure sofort eine Fällung von unverändertem Imid hervor. Bleibt aber die Lösung in Alkali einige Zeit (etwa 1 Stunde) bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erfolgt auf Zusatz der zur Bindung des Kaliums nöthigen Menge Eisessig keine Fällung mehr; dagegen ruft ein Zusatz von 2 ccm rauchender Salzsäure zwar momentan ebenfalls keinen Niederschlag hervor, doch beginnt, besonders beim Reiben, ein Krystallpulver (2 g) sich niederzusetzen, welches man nach einigen Stunden absaugt und mit kaltem Wasser wäscht. Durch schnelles Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird es in wasserklaren, spitzrhombischen Kryställchen erhalten, welche die neue Aminsäure darstellen:

¹⁾ Monatsh. für Chem. 10, 159 [1889]; 11, 133 [1890].

²⁾ Monatsh. für Chem. 21, 963 [1900].

³⁾ A. Kirpal, Monatsh. für Chem. 23, 242 [1902].

0.1916 g Sbst.: 0.3512 g CO₂, 0.0650 g H₂O.

C₇H₆N₂O₃. Ber. C 50.60, H 3.61.
Gef. » 49.99, » 3.78.

Die neue Säure krystallisiert also im Gegensatz zur älteren, die 2 Mol. Wasser enthält¹⁾, wasserfrei und schmilzt, wenn man sie schnell erhitzt, gegen 200° unter Schäumen, um gleich darauf wieder zu erstarren und sich alsdann bei 226° (Schmelzpunkt des Imids) zu verflüssigen; ganz langsam erhitzt, sintert sie gegen 190° und schmilzt, da sie allmählich 1 Mol. Wasser abgespalten hat, überhaupt erst bei 226°.

Das Silbersalz der Säure, C₇H₅N₂O₃ Ag, fällt aus der durch Ammoniak bereiteten Lösung der Säure durch Silbernitrat als weisses, dendritische Blätter bildendes Pulver aus.

0.6071 g Sbst.: 0.2401 g Ag. — 0.1734 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 757 mm).

C₇H₅N₂O₃ Ag. Ber. N 10.26, Ag 39.56.
Gef. » 10.39, » 39.55.

Durch einen besonderen Versuch überzeugten wir uns, dass die neue Säure (1 g), mit 17 ccm »Bromlauge«²⁾ und 11 ccm 10-procentiger Kalilauge erwärmt, die oben beschriebene 3-Amidopyridin-4-carbonsäure vom Schmp. ca. 310° ergibt.

Da ferner bei der Ausfällung der alkalischen Lösung von 3 g Cinchomeronimid mittels Salzsäure nur etwa 2 g Cinchomeron-3-aminsäure sich abgesetzt hatten, war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass der Rest des Imids in Cinchomeron-4-aminsäure übergegangen (V) und in der Mutterlauge verblieben wäre; Letztere wurde deshalb ebenfalls mit Bromlauge und Alkali behandelt, ergab aber ebenfalls nur 3-Amidopyridin-4-carbonsäure vom Schmp. 308—310°.

III. Cinchomeronimid und Ammoniak.

Die bisherige Darstellung des Cinchomeronamids, dessen wir für die Gewinnung der 3-Amidopyridin-4-carbonsäure nach Blumenfeld's Verfahren bedurften, ist ziemlich umständlich, da man nach jenem Autor zunächst Cinchomeronsäureanhydrid zu bereiten, dies in den sauren, dann in den neutralen Cinchomeronester umzuwandeln und Letzteren 2—3 Mal mit alkoholischem Ammoniak im Druckrohr zu behandeln hat. Weit bequemer und schneller gewinnt man das Cinchomeronamid, C₅H₃N(CONH₂)₂, wenn man feingepulvertes Cinchomeronimid mit der zehnfachen Menge alkoholischen Ammoniaks in einer Flasche übergiesst und sofort durchschüttelt: dabei tritt Lösung ein, aus der sich dann sehr schnell als farbloses, sandiges Pulver das Amid absetzt.

¹⁾ A. Kirpal, Monatsh. für Chem. 21, 963 [1900].

²⁾ Siehe oben unter I.

Zur Vollendung der Reaction erhitzt man die verschlossene Flasche 1 Stunde im Wasserbade.

Das so gewonnene Product bildet farblose, wasserklare, würfelähnliche Kryställchen, sintert gegen 174° , schmilzt bei $175-176^{\circ}$, erstarrt dann wieder und schmilzt jetzt erst bei $226-227^{\circ}$ (Schmelzpunkt des Imids).

0.1549 g Stbst.: 0.2878 g CO_2 , 0.622 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 50.91, H 4.24.

Gef. » 50.67, » 4.46.

Blumenfeld beschreibt das Amid als glanzlose, kleine Krystallkörner vom Schmp. $163-165^{\circ}$ (uncorr.); wir haben aber constatirt, dass ein nach seinem Verfahren bereitetes Präparat im Aussehen und Schmelzpunkt ($175-176^{\circ}$) mit dem aus dem Imid gewonnenen übereinstimmt. Es sei bemerkt, dass Strache¹⁾ in dem aus Imid und Ammoniak erhaltlichen Product vom Schmp. 175° das Amid vermuthet hat.

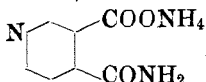
Nach Blumenfeld ist das Amid in Wasser sehr leicht löslich. Wir haben beobachtet, dass es sich beim Verreiben mit etwas Wasser thatsächlich leicht löst, aber bald darnach scheidet sich aus dieser Lösung ein aus lauwarmem Wasser umkrystallisirbares, feines Krystallpulver wieder aus. Um Letzteres rein zu gewinnen, lösten wir 2 g Amid in 30 ccm 70° warmem Wasser; beim Erkalten fiel ein aus kurzen, glasglänzenden Prismen bestehendes Pulver aus, welches ein Mol. Wasser mehr als das Amid enthält, also die Formel $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CONH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ besitzt.

0.1789 g Stbst. (lufttrocken): 0.2994 g CO_2 , 0.0810 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 45.90, H 4.92.

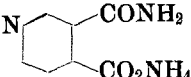
Gef. » 45.64, » 5.03.

Die Substanz ist von dem cinchomeron-4-aminsäuren Ammonium,



, Strache's²⁾, das bei $50-60^{\circ}$ sintert, bei $228-$

229° schmilzt und äusserst wasserlöslich ist, verschieden, denn sie schmilzt wie das Amid bei 175° , um alsdann wieder zu erstarren, und ist in kaltem Wasser nur schwer löslich; wir vermutheten daher, dass sie aus

cinchomeron-3-aminsäurem Ammonium, , bestände,

und versuchten, sie in das Silbersalz umzuwandeln, indem wir ihre Lösung in 10 Theilen heissem Wasser mit Silbernitrat versetzten; dabei schieden sich nach dem Erkalten Krystallnadeln ab, die bei den Analysen folgendes Resultat gaben:

¹⁾ Monatsh. für Chem. 11, 144 [1890].

²⁾ Ebenda 11, 138.

0.4844 g Sbst.: 0.1052 g Ag. — 0.3603 g Sbst.: 0.0778 g Ag. — 0.2136 g Sbst.: 0.2593 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.2031 g Sbst.: 33.2 ccm N (16°, 753 mm).

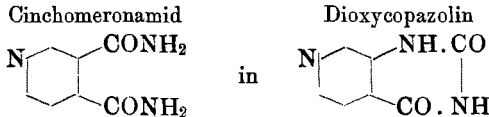
C₁₄H₁₄N₇O₇Ag. Ber. C 33.60, H 2.80, N 19.60, Ag 21.60.
Gef. » 33.11, » 2.72, » 18.95, » 21.72, 21.59

Hiernach liegt kein Silbersalz einer Cinchomeronaminsäure, C₅H₃N(CONH₂)CO₂Ag, sondern eine Verbindung von Cinchomeronamid mit Silbernitrat, [C₅H₃N(CONH₂)₂]₂AgNO₃, vor; die aus dem Amid und Wasser entstandene Verbindung C₇H₉O₃N₃ ist also als Hydrat des Cinchomeronamids, C₇H₃N(CONH₂)₂ + H₂O, anzusprechen.

Cinchomeronamid und Bromlauge

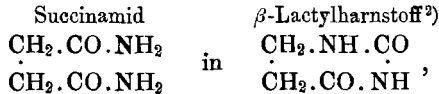
geben, wie in der mehrfach erwähnten Blumenfeld'schen Abhandlung ausgeführt wird, ausser der 3-Amidopyridin-4-carbonsäure das sogenannte Cinchomeronazid, C₅H₃N $\begin{matrix} \text{CO.NH} \\ \text{CO.NH} \end{matrix}$.

Bei der Wiederholung dieses Versuchs haben wir gefunden, dass das Product in seinem ganzen Verhalten, im Aussehen und in Bezug auf den Schmelzpunkt seines Goldsalzes völlig mit dem oben beschriebenen, aus Amidopyridincarbonensäure und Harnstoff erhältlichen Dioxycopazol in übereinstimmt. Hiernach hat sich also unter dem Einfluss der Bromlauge eine Umwandlung von

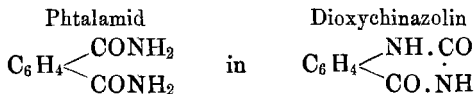


vollzogen.

Diese Reaction ist nicht ohne Analogie; so haben Weidel und Roithner¹⁾



ferner Hoogewerff und van Dorp³⁾



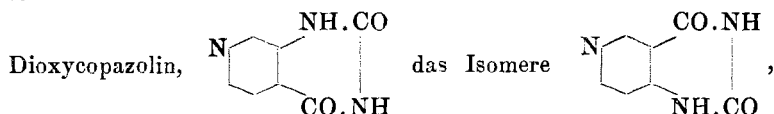
übergeführt.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 17, 174 [1896].

²⁾ = Hydrouracil.

³⁾ Rec. trav. chim. 10, 9 [1880].

Aus dieser veränderten Auffassung erklären sich die von Blumenfeld beschriebenen Umsetzungen des sogenannten Cinchomeronazids: Bei der Spaltung des sogenannten Azids mit Salzsäure im Druckrohr hat der Autor vergeblich Hydrazin nachzuweisen versucht, und die sehr geringen Mengen der dabei erhaltenen Cinchomeronsäure (0.5 g aus 15 g Azid) dürften Verunreinigungen entstammen. Das Hauptproduct der hydrolytischen Spaltung ist in Uebereinstimmung mit der neuen Formel 3-Amidopyridin-4-carbonsäure. Das dritte von Blumenfeld erwähnte, nur geringfügige Spaltungsproduct, nämlich 4-Amidopyridin-3-carbonsäure, wäre erklärt, wenn dem



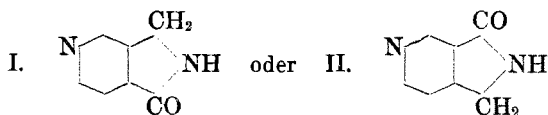
welch' Letzteres durch Bromlauge ebenfalls entstanden sein könnte, beigemischt wäre. Allein durch die neuerlichen Beobachtungen A. Kirpal's¹⁾ über die reine 4-Amidopyridin-3-carbonsäure ist es so gut wie ausgeschlossen, dass Blumenfeld diese Säure in Händen gehabt hat. Somit dürfte das sogen. Cinchomeronazid ausschliesslich aus obigem Dioxycopazolin bestehen.

IV. Reduction des Cinchomeronimids.

Die Reduction des Phtalimids führt, wie C. Graebe gezeigt hat, zum Phtalimidin:



Wenn das Cinchomeronimid in ähnlicher Weise sich reduciren liess, so war die Frage, welches der beiden Carbonyle, die ja eine verschiedene Stellung zum Stickstoff des Pyridinrings einnehmen, fällt der Reduction zum Methylen anheim, d. h. trifft für das Cinchomeronimidin die Formel



zu?

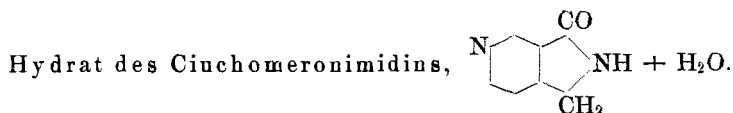
Unsere Versuche haben ergeben, dass die Reduction leicht zu bewerkstelligen ist, und dass dem Reductionsproduct die Formel II zu ertheilen ist.

Um das Imid zu reduciren, trägt man es (8 g) feingepulvert allmählich in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 80 ccm rauchender

¹⁾ Monatsh. für Chem. 23, 239 [1902].

Salzsäure und etwa 30 g Zinnschwamm ¹⁾ ein, welches in Eiswasser steht und durch eine Turbine gerührt wird. Dabei geht das Imid bald in Lösung. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden ersetzt man das Eiswasser durch kochendes Wasser, lässt den Rührer noch $\frac{1}{2}$ Stunde laufen und dann das Ganze erkalten. Es scheidet sich ein schwachgelbes Krystallmehl ab, das man absaugt und aus 60 ccm heissem Wasser umkrystallisirt, wobei man etwa 13 g Zinnsalz in derben, glänzenden, gelblichen Nadeln gewinnt.

Die Lösung desselben giebt, mit Schwefelwasserstoff entzint und im Vacuum bei 60° verdunstet, als krystallinische Kruste ein Chlorhydrat, welches aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt werden kann; aus ihm fällt die Base nicht durch 33-procentige Kalilauge aus; um sie zu gewinnen wird die Lösung des Chlorhydrates mit einem geringen Ueberschuss von Baryumcarbonat gekocht, dann auf dem Wasserbade völlig eingedampft und aus dem dabei hinterbliebenen Gemisch von Chlorbaryum und freier Base Letztere durch kochenden Alkohol ausgezogen und nach dem Verjagen desselben als gelbliche, krystallinische Kruste gewonnen. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man die Base aus siedendem Aceton oder Essigester um; sie bildet gelbliche, gekrümmte, zu Drusen vereinigte Nadeln. Diese lösen sich mit wenig Wasser verrührt momentan, doch scheidet sich aus der Lösung sehr schnell ein Krystallpulver ab, welches aus rhomboëderähnlichen Individuen besteht; aus wenig lauwarmem Wasser gewinnt man dasselbe Product in derben, gelblichen Prismen. Sie sind das



0.1418 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 100°: 0.0162 g H₂O. — 0.1032 g Sbst. (wasserfrei): 18.9 ccm N (19°, 758 mm).

C₇H₆N₂O.H₂O. Ber. H₂O 11.84. Gef. H₂O 11.42.

C₇H₆N₂O. Ber. N 20.89. Gef. N 20.96.

Das wasserfreie Imidin sintert von etwa 192° an und schmilzt bei 199—200° zu einer dunkelbraunrothen, trüben Flüssigkeit.

Das Chloroplatinat, (C₇H₆N₂O)₂H₂PtCl₆, fällt in schwer löslichen, bernsteingelben, octaëderähnlichen Krystallen aus. Getrocknet bei 100°, ergaben

0.2650 g Sbst.: 0.0763 g Pt. — 0.1956 g Sbst.: 0.1782 g CO₂, 0.0421 g H₂O. — 0.1833 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₄H₁₄N₄O₂PtCl₆. Ber. C 24.78, H 2.07, N 8.26, Pt 28.76.

Gef. » 24.85, » 2.39, » 8.33, » 28.79.

¹⁾ Durch Fällen von Zinnchlorür-Lösung und Zinkblech bereitet.

Das Chlorhydrat, $C_7H_6N_2O \cdot HCl + H_2O$, derbe, glasglänzende Prismen resp. kurze Säulen, wird bei 100^0 wasserfrei.

0.4964 g Sbst. (lufttrocken): 0.0508 g H_2O .

$C_7H_7N_2OCl \cdot H_2O$. Ber. H_2O 9.55. Gef. H_2O 10.23;

es verfärbt sich von ca. 225^0 an, sintert von 243^0 an unter Dunkel-färbung und schmilzt bei ungefähr $248-250^0$ zu einer schwarzen Masse zusammen.

Das Goldsalz bildet gefiederte Blättchen resp. wetzsteinähnliche Kryställchen, die in Wasser schwer löslich sind. Das Pikrat stellt schwer lösliche Nadeln und Schuppen dar, färbt sich von etwa 200^0 an dunkel und zeigt bei 250^0 keine sichtliche Schmelzung.

Das Zinnsalz, $C_7H_6N_2O \cdot HSnCl_3 + H_2O$ (s. oben) bildet derbe Spiesse.

0.5713 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 100^0 : 0.0283 g H_2O . — 0.4962 g Sbst. (wasserfrei): 27.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlösung.

$C_7H_6N_2O \cdot HSnCl_3 + H_2O$. Ber. H_2O 4.76. Gef. H_2O 4.96.

$C_7H_6N_2O \cdot HSnCl_3$. Ber. Sn 32.78. Gef. Sn 32.58.

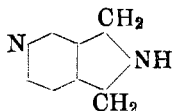
1. Die Reduction des Cinchomeronimidins

wurde vorgenommen in der Absicht, einerseits zu der entsprechenden sauerstofffreien Base zu gelangen, andererseits in der Erwartung, unter Abspaltung der Imidogruppe ein bekanntes Pyridinderivat zu gewinnen, welches zur Beurtheilung der Constitution des vorbeschriebenen Cinchomeronimidins verwertbar wäre.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass das Imidin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor selbst durch 16-stündiges Kochen nicht merklich verändert wird, wurden 3.2 g Cinchomeronimidinchlorhydrat, 1.6 g rother Phosphor und 20 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127^0) im Rohr 4 Stunden lang auf 180^0 erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter starkem Druck; der farblose Rohrinhalt, der zuweilen Krystalle enthielt, wurde über freiem Feuer auf etwa 8 ccm eingeengt und dann langsam erkalten gelassen, wobei er zu einem Brei von körnigen Krystallen (A) bestand: von der syrupösen Mutterlauge (B) durch Absaugen über einem Platinconus getrennt, betrug ihr Gewicht etwa 2 g.

(A) besteht aus dem Jodhydrat einer neuen Base und Jodammonium. Um sie zu isoliren, löst man die Krystalle in wenig Wasser und giebt festes Kali hinzu; es hebt sich ein Oel an die Oberfläche, welches man mit Chloroform ausschüttelt und nach dem Verdunsten des Auszugs als dickliche Flüssigkeit erhält. Die Base besitzt in der Wärme den Geruch der höheren aliphatischen Amine, ist mit Wasser mischbar, ertheilt ihm stark alkalische Reaction und scheint Kohlensäure anzuziehen. Da angesichts der geringen Menge an eine Reinigung der freien Base nicht zu denken war, wurde sie in Form

mehrerer Salze analysirt, aus denen hervorging, dass die dem *o*-Xylylenimin (Dihydroisindol) entsprechende Base



vorliegt, welche wir Merimin nennen wollen. Sie ist zweibasisch.

Das Chlorhydrat, $C_7H_8N_2 \cdot 2HCl$, krystallisirt aus sehr wenig Wasser in farblosen, flachen Gebilden.

0.1445 g Sbst.: 0.2286 g CO_2 , 0.0727 g H_2O .

$C_7H_{10}N_2Cl_2$. Ber. C 43.52, H 5.18.

Gef. » 43.14, » 5.59.

Das Choroplatinat, $C_7H_8N_2 \cdot H_2PtCl_6$, fällt als schwach röthlichgelbes Krystallpulver aus, das aus flachen, schiff förmigen oder gezahnten Nadeln besteht und bei 260° noch nicht geschmolzen ist.

0.3084 g Sbst.: 0.1128 g Pt.

$C_7H_{10}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 36.79. Gef. Pt 36.56.

Das Goldsalz, $C_7H_8N_2 \cdot 2HAuCl_4$, welches man am bequemsten aus dem Jodhydrat (A) bereitet, indem man es mit Chlorsilber entjodet und das vom Jodsilber entfallene Filtrat heiss mit Chlorgold versetzt, scheidet sich beim Erkalten in derben Prismen ab, die oft der Längsachse nach mit einander verwachsen sind.

0.2574 g Sbst.: 0.1260 g Au. — 0.2068 g Sbst.: 6.7 ccm N (23.5° , 768 mm).

$C_7H_{10}N_2Au_2Cl_8$. Ber. Au 49.25, N 3.50.

Gef. » 48.96, » 3.70.

Das Pikrat der Base bildet ein schwer lösliches Krystallpulver, welches sich bei etwa $211-212^\circ$ unter starker Gasentwicklung und Schwärzung zersetzt.

Um die in dem Filtrat (B), welches von dem Meriminjodhydrat und Jodammonium entfallen war, enthaltenen weiteren Reductionsproducte zu isoliren, wurde es stark eingeengt, dann im Kolben (C) mit Barythydrat übersättigt und mit Dampf destillirt, so lange als das Destillat ammoniakalisch reagirte; dann wurde das Uebergegangene mit Salzsäure übersättigt und auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Die dabei hinterbliebene krystallinische Kruste enthielt, an Säure gebunden, neben Ammoniak anscheinend ein Gemisch von Monomethylpyridin und Dimethylpyridin; die Lösung gab nämlich mit Goldchlorid ein Chloraurat (0.45 g) in gefiederten, goldgelben Nadeln, welche bei 184° (nach einer anderen Darstellung bei $186-187^\circ$) schmolzen und bei der Analyse folgende Werthe lieferten:

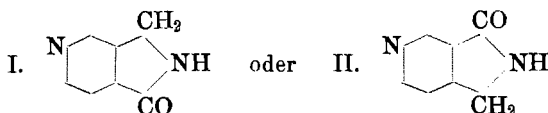
0.1806 g Sbst.: 0.0803 g Au. — 0.2780 g Sbst.: 0.1232 g Au. — 0.1605 g Sbst.: 0.1064 g CO₂, 0.0313 g H₂O.

C₅H₄N(CH₃).HAuCl₄. Ber. C 16.63, H 1.85, Au 45.50.

Gef. » 17.92, » 2.17, » 44.46, 44.32.

C₅H₃N(CH₃)₂HAuCl₄. Ber. » 18.79, » 2.24, » 44.08.

Die Werthe liegen also in der Mitte zwischen Monomethyl- und Dimethyl-Pyridin: seiner Entstehung aus Cinchomeronimidin nach kann Letzteres nur 3.4-Dimethylpyridin, ersteres entweder 3- oder 4-Methylpyridin sein, je nachdem das Cinchomeronimidin,



zu formuliren ist.

Auf eine Scheidung des Basengemisches mussten wir bei der geringen Menge verzichten. Wir fahndeten aber in dem nach dem Abtreiben der Basen verbliebenen barythaltigen Inhalt des Kolbens (C) nach weiteren Reactionsproducten.

Zu dem Ende wurde der Kolbeninhalt siedend heiss durch Eintröpfeln der eben nothwendigen Menge Schwefelsäure von Baryt befreit, filtrirt, durch Schütteln mit Chlorsilber entjodet, wieder filtrirt und das gelbliche Filtrat im Vacuum bei 60° eingedampft.

Der dabei verbliebene, krystallinische Rückstand (R) lieferte, aus einer kleinen Menge warmer, starker Salzsäure umkrystallisirt, wasserklare, gestreckte Rhomben eines Chlorhydrates (0.40 g), welche in etwa 6 ccm Wasser mit 8 ccm 5-procentiger Goldlösung heiss versetzt, ein Chloraurat in citronengelben, schief abgeschnittenen, flachen Nadeln ergaben. Diese färben sich, im Capillarrohr erhitzt, orange, beginnen gegen 180° zu sintern und an den Wandungen Gas zu entwickeln, schäumen gegen 190° stark auf und verwandeln sich dabei in eine braunrothe Flüssigkeit, die sehr bald schwarz wird. Der Goldgehalt entspricht der Formel C₇H₇NO₂.HAuCl₄.

0.3063 g Sbst.: 0.1266 g Au.

C₇H₅NO₂AuCl₄. Ber. Au 41.30. Gef. Au 41.34.

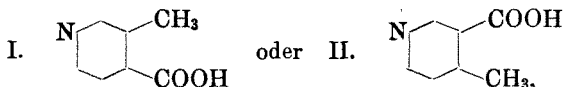
Hiernach lag das Chloraurat einer Methylpyridincarbonsäure
C₅H₃N(CH₃)CO₂H = C₇H₇NO₂

vor. Um Letztere genauer zu charakterisiren, wurde eine neue Portion ihres rohen Chlorhydrats (R) dargestellt, in Wasser gelöst, mit Ammoniak schwach übersättigt, der Ueberschuss weggekocht, und die Lösung heiss mit Kupfervitriol versetzt; es entstand eine schwammige Fällung, die beim Aufkochen in ein azurblaues schweres Pulver überging. Das Kupfersalz wurde abfiltrirt und, in heissem Wasser aufgeschlämmt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat von Schwefelkupfer dampfte man auf ca. 1 ccm ein, wonach sich farblose

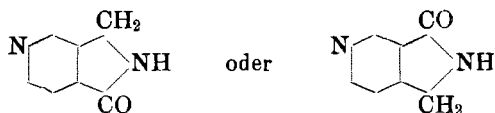
zarte Säulen (ca. 0.28 g) abschieden. Sie lösen sich ziemlich leicht schon in kaltem Wasser, sintern von ca. 210° und schmelzen bei 215—216° unter schwachem Perlen und Bräunung. Durch ihre Analyse wird die Formel der Methylpyridincarbonsäure $C_7H_7NO_2$ bestätigt.

0.1185 g Sbst.: 0.2651 g CO_2 , 0.0573 g H_2O .
 $C_7H_7NO_2$. Ber. C 61.32, H 5.11.
 Gef. » 60.99, » 5.37.

Jenachdem die vorliegende Säure die Constitution



besass, war dem Cinchomeronimidin die Constitution



zuzuschreiben.

In M. M. Richter's Lexicon (I 405) werden beide Säuren aufgeführt und zwar

I. (mit Fragezeichen) vom Schmp. 211—212°,
 II. » » 213—214°.

Unter diesen Umständen mussten wir die Constitution unserer Säure vom Schmp. 215—216° selber bestimmen.

Es wurde daher die Säure (0.2 g) mit Kalk destillirt, das pyridinartig riechende Destillat nochmal mit Dampf destillirt und das Uebergegangene mit Salzsäure übersättigt und eingedampft. Die hinterbliebene hygroskopische Salzkruste gab in Wasser gelöst mit Goldchlorid citronengelbe, gezahnte Nadeln, welche den Goldgehalt des erwarteten Methylpyridins aufwiesen:

0.1636 g Sbst.: 0.0749 g Au.
 $C_6H_7N.HAuCl_4$. Ber. Au 45.50. Gef. Au 45.78.

Das Goldsalz sinterte von ca. 185° an und schmolz bei 201—203° unter schwachem Schäumen.

Aus einer neuen Portion des Goldsalzes wurde durch Destillation mit Natronlauge die Base regenerirt, dieses in das Chlorhydrat verwandelt und daraus dargestellt

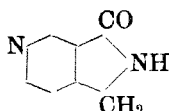
1. das Pikrat, welches bei 155° zu sintern begann und bei 163—164° schmolz;

2. das Chloroplatinat (orange gelb), welches gegen 200° hellgelb wurde und bei 235—237° resp. 239—240° — je nach der Schnelligkeit des Erhitzens — unter Schäumen zu einer braunen, das Glas überziehenden Schicht zusammenschmolz.

Vergleicht man die von uns gefundenen Schmelzpunkte mit den Angaben über die betreffenden Salze der drei Methylpyridine¹⁾:

	2-Methylpyridin	3-Methylpyridin	4-Methylpyridin	beobachtet
Pikrat	165°	145—146°, 149—150°	157°, 167°	163—164°
Platinsalz . .	178°	191—195°	225—232°	237°
Goldsalz . .	167—168°	182—184°	205°	201—203°

so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass wir 4-Methylpyridin in Händen gehabt haben, dass also die Säure, aus der es hervorgegangen, als die von W. Königs (diese Berichte 27, 1503 [1894]) beschriebenen 4-Methylpyridin-3-carbonsäure (Formel II) anzusprechen ist, mithin dem Cinchomeronimidin die Formel



zukommt.

2. Cinchomeronimidin und Salpetrigsäure.

Phtalimidin ist nach Graebe durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit der es sich in Phtalid verwandeln lässt: man braucht bekanntlich zu dem Zwecke die Base mit Salpetrigsäure nur in die Nitroverbindung überzuführen und diese mit Alkalilauge zu erwärmen, wobei unter Stickstoffentwicklung die gewünschte Umsetzung erfolgt,

Es erschien deshalb von Interesse, das Verhalten des Cinchomeronimidins unter ähnlichen Bedingungen zu prüfen.

Zu einer Lösung von 0.6 g Cinchomeronimidinchlorhydrat in 5 ccm Wasser werden allmählich 0.4 g Kaliumnitrit gegeben. Die zunächst klare Flüssigkeit scheidet beim Stehen, schneller bei gelindem Erwärmen und Reiben ein weisses krystallinisches Pulver ab, welches man nach einigen Stunden abfiltrirt. Die getrocknete Substanz stellt eine kreideähnliche Masse dar, die sich sehr schwer in kochendem Wasser (etwa 1000 Theilen) löst und sich daraus als feines, mikroskopische Doppelpyramiden bildendes Pulver wieder abscheidet. Der Körper löst sich nicht in Ammoniak, leicht in fixem Alkali mit gelber Farbe und wird daraus durch Salmiak wieder niedergeschlagen. Er wird ferner von sehr verdünnter Salzsäure gelöst und aus der Lösung durch überschüssige Säure als Chlorhydrat (Pulver) gefällt, das durch weiteren Zusatz von Wasser wieder in Lösung geht. Diese Lösung giebt mit Chlorplatin ein zartes gelbes Krystallpulver, mit Chlorgold allmählich eine flockige, aus feinen Nadelchen bestehende Fällung.

¹⁾ Vergl. O. Wallach, Ann. d. Chem. 309, 17.

Der Körper schmilzt noch nicht bei 260°. Auf dem Uhrglase über freier Flamme langsam erhitzt, verflüchtigt er sich in weissen Nebeln, die sich zu einem weissen pulverigen Beschlag verdichten; schnell erhitzt, schmilzt er partiell und verdampft auch dann fast ohne Rückstand.

Nach den Analysen

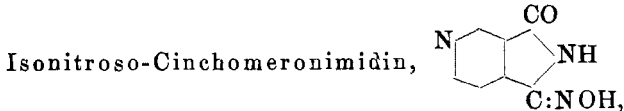
0.1981 g Sbst.: 0.3727 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1816 g Sbst.: 40.5 ccm N (19°, 762 mm).

C₇H₅N₃O₂. Ber. C 51.53, H 3.12, N 25.76.

Gef. » 51.30, » 3.43, » 25.71.

besitzt der Körper die erwartete Zusammensetzung eines Nitrosocinchomeronimididins C₅H₃N< $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ >N.NO; allein gegen diese Constitution spricht die Alkalilöslichkeit und andererseits die Beobachtung, dass er, entgegen dem eingangs erwähnten Verhalten des Nitrosophthalimidins, beim Erhitzen mit Alkalilauge keinen Stickstoff entwickelt.

Die Löslichkeit in fixem Alkali liess vielmehr vermuthen, dass ein Oxim, d. h.



vorliege.

Traf diese Annahme zu, so liess es sich voraussichtlich nach Art der Oxime durch Säuren hydrolytisch spalten.

Der Körper wurde daher mit 10 Theilen rauchender Salzsäure 2 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Erkalten hatten sich derbe Krystalle von salzsaurem Cinchomeronsäure abgeschieden; in der Mutterlauge waren Ammoniak und Hydroxylamin — Letzteres durch sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und gegen Eisenchlorid — nachzuweisen. Die Spaltung war also wie erwartet, der Oximformel entsprechend, im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:

